

**Mikrowellen- und
Leitfähigkeitsuntersuchungen an einigen
Spinellen**

H. Protschka

1961

Mikrowellen- und Leitfähigkeits-
untersuchungen an einigen Spinellen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

H. Protschka

aus

Bayreuth

Juni 1961



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. Schwab

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Rollwagen

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dez. 1961

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1958 bis Januar 1961 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt. Dem Initiator dieser Untersuchungen, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. Schwab

sei für die Ueberlassung des interessanten Themas und die wohlwollende Förderung und Unterstützung während der Durchführung der Arbeit herzlich gedankt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Block und Herrn Dr. J. Voitländer schulde ich großen Dank für ihre rege Anteilnahme und stetige Hilfsbereitschaft.

Den Herren Dr. W. Gieseke, Dipl.Ing.

J.Brackmann und Dr. J. Frey von der Ferritabteilung des Wernerwerks für Bauelemente der Siemens & Halske A.G. München bin ich für ihre Hilfsbereitschaft und anregenden Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Ebenso herzlich danke ich den Herren Dipl.Phys. M.Nußbaum und Dipl.Phys. G.Schmid für ihre wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Mikrowellenversuche.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555223_0032

Inhaltsverzeichnis

Seite

A.) Einleitung

- | | |
|---------------------------|---|
| a.) Vorbereitung | 5 |
| b.) Problemstellung | 7 |

B.) Theoretische Grundlagen

- | | |
|--|----|
| a.) Kristallographische Eigenschaften | |
| von Spinellen | 10 |
| b.) Magnetische Eigenschaften | |
| von Festkörpern | 16 |
| c.) Ferrimagnetische Resonanz | 25 |
| 1.) Allgemeines | 25 |
| 2.) Die Resonanzbedingung | 26 |
| 3.) Der effektive g-Faktor oder | |
| spektroskopische Auspaltungsfaktor ... | 30 |
| 4.) Linienbreite und Relaxations- | |
| mechanismus | 32 |

C.) Experimenteller Teil

- | | |
|---|----|
| a.) Herstellung, Struktur- und | |
| Porositätsbestimmung der Spinellproben ... | 45 |
| b.) Herstellung und Sauerstoffpartialdruck- | |
| berechnung des H_2/H_2O -Pufferge- | |
| misches | 51 |
| c.) Die Mikrowellenmeßanordnung | 53 |
| d.) Versuchsdurchführung bei | |
| Resonanzmessungen | 55 |
| e.) Beschreibung der Leitfähigkeits- | |
| apparatur | 56 |
| f.) Versuchsdurchführung der | |
| Leitfähigkeitsmessungen | 58 |
| 1.) bei jeweils konstanter Tempe- | |
| ratur und in Abhängigkeit vom | |
| Sauerstoffpartialdruck | 58 |
| 2.) bei Versuchen mit einem | |
| H_2/H_2O -Puffergemisch | 60 |

g.) Meßergebnisse und	
Auswertung der Meßergebnisse	62
1.) bei ferri- und para-	
magnetischer Resonanz	62
2.) bei magnetischen Messungen	68
3.) bei Leitfähigkeitsuntersuchungen	
α.) für die Sauerstoffpartialdruck-	
und Temperaturabhängigkeit	69
β.) für Zinkchromit und Zinkferrit	
mit einem H_2/H_2O -Puffergemisch	72
h.) Fehlerbetrachtungen	
1.) bei Elektronenresonanzuntersuchungen ...	73
2.) bei Leitfähigkeitsuntersuchungen	73
<u>D.) Diskussion der Meßergebnisse</u>	
a.) bei Elektronenresonanzuntersuchungen	
1.) für paramagnetische Resonanz	74
2.) für ferrimagnetische Resonanz	79
b.) bei Leitfähigkeitsuntersuchungen	
1.) Fehlordnungsgleichgewichte und Leit-	
fähigkeitsverhalten von Cadmium-	
und Zinkchromit und von Zinkferrit	84
2.) Betrachtungen über H_2/H_2O -Puffer-	
gemischeffekte an Zinkferrit und	
Zinkchromit	94
<u>E.) Zusammenfassung</u>	96
<u>F.) Literaturverzeichnis</u>	98

A.) Einleitung.

a.) Vorbereitung.

Die geniale Idee Max von Laue's, die im Jahre 1912 außer der Entdeckung der Röntgenstrahlinterferenzen einen unmittelbaren Beweis für den regelmäßigen Aufbau der Kristalle in Form von Raumgittern brachte, war zugleich der Anstoß zur erfolgreichen Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften fester Stoffe während der letzten Jahrzehnte. Man fand nämlich heraus, daß die Struktur der Materie und viele physikalischen und chemischen Eigenarten der Festkörper auf die Anordnung ihrer Atome, Ionen oder Elektronen zurückzuführen ist.

Mit der Entwicklung der Quanten- und Wellenmechanik eröffneten sich neue Möglichkeiten zum Aufbau einer modernen Festkörpertheorie. So ließen sich die schon früher mit der Langevintheorie aus den Atomeigenschaften ableitbaren Erscheinungen des Dia- und Paramagnetismus besser interpretieren, und eine sinnvolle Erklärung des Ferromagnetismus konnte durch Heisenberg mit Hilfe der Austauschwechselwirkung gegeben werden. Die Entdeckung des Antiferro- bzw. Ferrimagnetismus und deren weitgehende theoretische Aufklärung durch NEEL (1) führte zur Entwicklung neuer magnetischer Werkstoffe, die auf dem Gebiet der Elektronik große Bedeutung erlangen sollten.

Neue Methoden zur Untersuchung von Festkörpern entstanden durch die Anwendung der Zyklotronenresonanz auf Halbleitermaterialien und Versuche mittels Kern- und Elektronenresonanz. Aus der Form der Resonanzsignale ergaben sich Möglichkeiten zur Strukturuntersuchung von Molekeln und Festkörpern, da diese durch Wechselwirkungen der Nachbaratome beeinflusst wird. Während sich mit Hilfe der Zyklotronenresonanzuntersuchungen Größe und Charakter der effektiven Masse und die Energieflächen der Bandstruktur bei Germanium und Silicium ermitteln ließen, brachte die magnetische Elektronenresonanz neue Möglichkeiten zur Analysierung von Störstellen und Farbzentren in Halbleitern, zum Studium der Leitungselektronen in Metallen und zur Untersuchung von para-, ferri- und antiferromagnetischen Materialien. Der großen Bedeutung, die diesen Untersuchungen zur Lösung von Festkörperproblemen zukommt, wird durch viele in den letzten Jahren auf dem Gebiet

der Mikrowellenphysik erschienenen Arbeiten Ausdruck verliehen.

Die Drude'sche Theorie, die das gute Wärme- oder elektrische Leitvermögen der Metalle zunächst befriedigend erklären konnte, wurde nach der Entwicklung der statistischen Mechanik und der Quantenmechanik verbessert. SOMMERFELD (2) führte erstmals an Stelle der Maxwell- die Fermi-Diracstatistik ein, wodurch die Leitungselektronen der Metalle dem Pauliprinzip unterworfen wurden.

Etwa drei Jahre später stellten WILSON (3), sowie GUDDEN und SCHOTTKY (4) ein für Halbleiter brauchbares Bändermodell auf, das für spätere Verfeinerungen richtungsweisend war. Man lernte die Bedeutung und Auswirkung von Fremdionenzusätzen auf Halbleiter kennen. Mit Hilfe vieler Ergebnisse aus Halleffekt-, Leitfähigkeits- und Thermokraftuntersuchungen wurde die Halbleitertheorie erweitert, da es durch neue physikalisch-chemische Verfahren gelungen war, Halbleitermaterialien von vorher nie erreichten Reinheitsgraden und verschiedenen Dotierungen herzustellen. Neue Begriffe wie Eigen- und Störstellenhalbleiter wurden geprägt, und langsam kam System in die verwirrende Fülle des experimentell gefundenen Materials. Die Ergebnisse solcher Arbeiten führten nicht nur zur Erfindung neuer Halbleiterbauelemente in der Technik, sondern sie konnten auch viele bisher offene Fragen des festen Zustands der Materie klären.

Eine Möglichkeit zur Erklärung der elektrischen Leitungsphänomene in weitgehend polaren Halbleitern bietet die auf statistisch-thermodynamischer Grundlage geschaffene Fehlordnungstheorie von WAGNER und SCHOTTKY (5) (6). Der Grundgedanke dieser korpuskularen Fehlordnungstheorie besteht darin, daß die Anzahl der im Halbleiter praktisch frei beweglichen Elektronen durch Abweichung von der Stöchiometrie oder durch anderswertige Gitterbestandteile ähnlich beeinflußt wird, wie das Elektronengas eines Metalls durch die Bestandteile, die eine abweichende Anzahl von Valenzelektronen mitbringen. Mitarbeitergruppen von HAUFFE (7), WAGNER (8) und VERWEY (9) konnten ferner durch den Einbau kleiner Mengen von Fremdionen in das Wirtsgitter der halbleitenden Metalloxyde, -sulfide und -selenide die Elektronenfehlordnung und damit die elektrische Leitfähigkeit in weiten Grenzen verändern.

Hand in Hand mit der Entwicklung der modernen Festkörperphysik ging auch der Weg, den die Katalyseforschung in den beiden letzten Jahrzehnten einschlug. So besteht bei den weitgehend polaren Halbleitern eine Parallelität bzw. Antiparallelität zwischen elektrischem Widerstand und katalytischer Wirksamkeit. Dieser Zusammenhang resultiert aus der für beide notwendigen Ionen- und Elektronenfehlordnung. Ferner waren in der heterogenen Katalyseforschung HAUFFE, GLANG und ENGELL (10), sowie SCHWAB und BLOCK (11) unter den ersten, die zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen an oxydischen Halbleitern Fremddionenzusätze verwendeten. Auf Grund der elektronischen Betrachtungsweise sieht man heute die Funktion der meisten Festkörperkatalysatoren in dem Austausch von Elektronen mit dem adsorbierten Molekül.

Eine interessante Gruppe von Halbleitern sind die in der Industrie als Katalysatoren und magnetische Werkstoffe in steigendem Maße Verwendung findenden Spinelloxyde, wie Ferrite und Chromite. Über die Aufklärung von Fragen, die ihre elektrische Leitfähigkeit und Fehlordnung, ihre magnetischen Eigenschaften oder ihr Verhalten bei Elektronenresonanz betreffen, soll in dieser Arbeit berichtet werden.

b.) Problemstellung.

Aus der bisher geschilderten Entwicklung sind die großen Anstrengungen zu erkennen, die seit den letzten beiden Jahrzehnten zur Aufklärung der physikalischen und chemischen Eigenschaften fester Körper gemacht werden. Einen breiten Raum nimmt bei solchen Untersuchungen die Erforschung von Festkörpereigenschaften der zum Spinelltyp gehörenden Ferrite und Chromite ein. Diese oxydischen Halbleiter besitzen nämlich wegen ihres ausgeprägten magnetischen und elektrischen Verhaltens große Bedeutung.

Nicht minder großes Interesse wird den Spinellhalbleiteroxyden von Seiten der chemischen Industrie entgegengebracht, da sie als Festkörperkatalysatoren zum Teil gute katalytische

Wirksamkeit zeigen. Die schon anfangs erwähnte Parallelität oder Antiparallelität zwischen elektrischem Widerstand und katalytischer Wirksamkeit der Oxydhalbleiter, als Folge von Fehlordnung und Ionenverteilung, konnte durch zahlreiche Arbeiten bestätigt werden.

SCHWAB, ROTH, GRINTZOS und MAVRAKIS (12) beantworteten die Frage der katalytischen Wirksamkeit von Ferriten mit konstanten Valenzzahlen und noch nicht genügend aufgeklärtem Leitfähigkeitsverhalten. Sie fanden einen Zusammenhang zwischen katalytischen Eigenschaften und der durch die Ionenanordnung im Spinellgitter bedingten elektrischen Leitfähigkeit. Es ergab sich hierbei, daß für die CO-Oxydation an Ferriten als Donatorreaktion die oktaedrischen Fe^{3+} Ionen katalysieren. Diese können leicht als Elektronenakzeptor des Donators CO wirken. Die katalytische Wirkung von Ferriten und deren Mischphasen mußte daher je nach ihrer Spinellstruktur - normal oder invers - voneinander verschieden sein.

SCHWAB und KRAUT (13) konnten diese Zusammenhänge auch durch Untersuchungen des H_2O_2 -Zerfalls aufklären, der an Zinkferrit, Magnesiumferrit, Magnetit und deren Mischphasen als Akzeptorreaktion verläuft. Hierbei wurde die katalytische Wirksamkeit, analog wie die elektrische Leitfähigkeit, den oktaedrisch fehlgeordneten Fe^{2+} -Ionen zugeschrieben. Nach unvollständigen Messungen von BEVAN, SHELTON und ANDERSON (14) sollen Zink- und Magnesiumferrit n-Leiter sein und ihre elektrische Leitfähigkeit aus einer Valenzwechselwirkung von Fe^{3+} mit fehlgeordneten Fe^{2+} -Ionen auf Oktaederplätzen resultieren. Die Überlegenheit des Magnesiumferritkatalysators zeigte sich als Folge einer alkalischen Reaktion der Oberfläche im wässrigen Medium.

Aus den bisher geschilderten Ergebnissen geht klar hervor, daß die Wirkung der Spinellkatalysatoren weitgehend von ihren kristallographischen und physikalischen Eigenschaften abhängt. Die Aufklärung von physikalischen Eigenschaften einiger Spinelle, wie etwa ihr elektrisches Leitfähigkeits-

verhalten oder ihr Verhalten bei Elektronenresonanzuntersuchungen, schien uns daher ein lohnendes Ziel zu sein.

Von großem Interesse war hierbei, wie sich die elektrische Leitfähigkeit der Spinellhalbleiteroxyde Zinkferrit, Zinkchromit und Cadmiumchromit bei Temperaturänderungen und Variationen des Sauerstoffpartialdrucks der die Halbleiter umgebenden Gasphase verhält. Wohl vermuteten BEVAN, SHELTON und ANDERSON (14) aus der gemessenen Leitfähigkeitsänderung des Zinkferrits, Magnesiumferrits und Zinkchromits gegenüber den in Luft erhaltenen Meßergebnissen n- bzw. p-Leitung. Diese jedoch sehr lückenhaften Messungen sollen analog den von WAGNER und VON BAUMBACH (15), sowie den von HAUFFE und Mitarbeitern (16) an einfachen oxydischen Halbleitern durchgeführten Untersuchungen, durch systematische Partialdruckänderungen der die Spinelle umgebenden Gasphase ergänzt werden. Es gilt ferner zu prüfen, inwieweit der elektrische Leitungsmechanismus dieser Spinelle mit Hilfe der Wagner-Schottky'schen Fehlordnungstheorie erfolgreich zu erklären ist. Die sowohl für die Deutung der katalytischen Wirksamkeit, als auch zum Verständnis der elektrischen Leitfähigkeit notwendige Valenzwechselwirkung von Übergangsmetallionen verschiedener Wertigkeitsstufen, soll in diesem Zusammenhang mit untersucht werden.

Interessante Ergebnisse lassen sich weiter bei Versuchen erwarten, die das Verhalten der Leitfähigkeit bei extrem niederen Partialdrucken erkennen lassen. RUDOLPH (17), sowie HAUFFE und TRÄNKLER (18), konnten nämlich an einfacher zusammengesetzten Halbleiteroxyden beim Übergang zu kleineren Drucken eine Änderung des Leitungstyps von p- zur n-Leitung feststellen. Auch wir wollen durch die Einwirkung eines H_2/H_2O -Puffergemisches auf Zinkferrit und Zinkchromit nach einer Leitungstypänderung suchen.

Es gilt heute als absolut sicher, daß die Ursache der elektrischen Leitfähigkeit von Oxydhalbleitern auf die im Kristallgitter fehlgeordneten Ionen und Elektronen zurückzuführen ist. Wichtig scheint demnach bei Spinellen die Art

und Anordnung der Übergangsmetallionen im Gitter zu sein. Diese spiegelt sich insbesondere durch ihr magnetisches und das damit eng verknüpfte Verhalten bei Elektronenresonanzversuchen wider. Die erst in neuerer Zeit zur Analysierung von Störstellen und zur Untersuchung von magnetischen Materialien angewandte Elektronenresonanzmethode läßt nämlich oft aus der gemessenen Linienbreitenänderung und den effektiven g -Faktoren Rückschlüsse auf die im Spinellgitter fehlgeordneten Metallionen zu. Aus diesem Grund sollen Linienbreite und effektiver g -Faktor von einigen Chrom- und Eisenspinellen bestimmt werden, deren elektrisches Leitfähigkeitsverhalten zum Teil unter den gleichen äußeren Bedingungen studiert wird. Die Veränderung der g -Faktoren und Linienbreiten der verschieden vorbehandelten Spinellproben ergibt Aussagen, die zur Aufstellung der Fehlordnungsgleichgewichte und somit zur Erklärung der Leitfähigkeit von Nutzen sind.

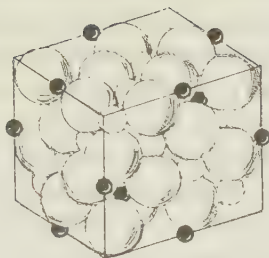
B.) Theoretische Grundlagen

a) Kristallographische Eigenschaften von Spinellen.

Es gibt eine bestimmte Gruppe von Stoffen vom Typ $X Y_2 O_4$, die Doppeloxyde sind und nach dem in der Natur vorkommenden Mineral $MgAl_2 O_4$ Spinell benannt werden. Spinelle sind infolge ihrer Reaktionsträgheit energetisch begünstigte Oxyde, und von den 42 oxydbildenden Metallen sind 29 als Bestandteile von Spinellen bekannt.

Ihre Kristallstruktur wurde erstmals für Magnetit $Fe_3 O_4$ und Spinell $MgAl_2 O_4$ im Jahre 1915 von BRAGG (19) und NISHIKAWA (20) röntgenographisch untersucht. Sie kristallisieren im kubischen System und gehören der Raumgruppe $O_h^7 - F\bar{3}m$ (21) an. Die von uns zu untersuchenden Spinelle besitzen die chemische Bruttoformel $X^{2+} Y_2^{3+} O_4$, wobei X^{2+} und Y^{3+} zwei- und dreiwertige verschiedene oder gleiche Metallionen darstellen. Ihre Struktur besteht in guter Näherung aus einem Ionengitter, dessen kubisch dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen zwei verschiedene Arten von Zwischenräumen für die kleineren einzu-

Abb. 1



Spinellgitter nach Verwey:
Große Kugeln: Sauerstoffionen
Kleine schwarze Kugeln:
Metallionen auf A-Plätzen
Kleinere punktierte Kugeln:
Metallionen auf B-Plätzen

lagernden Metallkationen enthält. In der Elementarzelle, die aus acht Molekülen besteht und die Bruttoformel $(X^{2+}Y_2^{3+}O_4)_8$ hat, gibt es 64 tetraedrisch von vier und 32 oktaedrisch von acht Sauerstoffionen umgebene Zwischenräume. Von den 64 Tetraederplätzen sind jedoch nur acht, von den 32 Oktaederplätzen nur sechzehn mit Metallionen besetzt. Diese Verhältnisse im Spinellgitter zeigt Abbildung 1. Wir wollen der Bequemlichkeit halber in Zukunft die Tetraeder- und Oktaederplätze mit A- und B-Plätze bezeichnen.

BARTH und POSNJAK (22) konnten erstmals röntgenographisch durch Intensitätsbetrachtungen zwei Grenzfälle der Kationenverteilung im Spinellgitter aufzeigen. Hiernach besetzen bei der normalen Spinellstruktur die acht zweiwertigen Metallkationen die A-, die 16 dreiwertigen die B-Plätze. Bei der inversen Struktur erfolgt die Kationenverteilung durch den Einbau von 8 dreiwertigen Kationen in A- und von 8 zweiwertigen und den restlichen 8 dreiwertigen Kationen in B-Plätze. Während früher noch (22) eine willkürliche Verteilung der Kationen innerhalb der A- oder B-Plätze angenommen wurde, konnten VERWEY und HAAIJMAN (23) bei einer Übergangstemperatur von 120°K auf Grund sprunghafter Erhöhungen der elektrischen Leitfähigkeit an Magnetit und BRAUN (24) röntgenographisch bei Lithiumferrit eine Ordnung langer Reichweite wahrscheinlich machen. Bei Temperaturen oberhalb der Übergangspunkte läßt sich nach ROMEIJN (25) und VAN SANTEN (26) auf eine Ordnung kurzer Reichweite schließen, da eine Ordnung der Kationen einen beträchtlichen Gewinn an

Coulombenergie bringt, der groß im Vergleich zur thermischen Bewegungsenergie bei den Übergangstemperaturen ist. Zwischen den beiden Grenzfällen der Kationenverteilung - normal oder invers -, die nur am absoluten Nullpunkt realisiert sind, ist nach MACHATSCHKI (27) bei hohen Temperaturen mit einer statistischen Verteilung der Kationen im Spinellgitter zu rechnen. Nach BERTAUT (28) kann beispielsweise Zinkferrit bei 1000°C bis zu 20% invers sein. Zur besseren Kennzeichnung der Struktur schreibt man in der Bruttoformel die auf B-Plätzen sitzenden Ionen in Klammern. Normale Spinelle erhalten somit die Formel $\text{X}^{2+}(\text{Y}_2^{3+})\text{O}_4$, inverse Spinelle werden durch $\text{Y}^{3+}(\text{X}^{2+}\text{Y}^{3+})\text{O}_4$ dargestellt.

Von folgenden polykristallinen Spinellproben wurden Mikrowelleneigenschaften und verschiedentlich auch das Leitfähigkeitsverhalten unter bestimmten Bedingungen untersucht:

Zinkchromit $\text{Zn}^{2+}(\text{Cr}_2^{3+})\text{O}_4$	Nickelferrit $\text{Fe}^{3+}(\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$
Cadmiumchromit $\text{Cd}^{2+}(\text{Cr}_2^{3+})\text{O}_4$	Kobaltferrit $\text{Fe}^{3+}(\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$
Cadmiumferrit $\text{Cd}^{2+}(\text{Fe}_2^{3+})\text{O}_4$	Zinkferrit $\text{Zn}^{2+}(\text{Fe}_2^{3+})\text{O}_4$

Mit Hilfe von Intensitätsstudien an Debye-Scherrer-Diagrammen konnten VERWEY und HEILMANN (29) sowie RÜDORFF und REUTER (30) die normalen Strukturen von Zinkchromit, Cadmiumchromit und Zinkferrit feststellen. Für Nickel- und Kobaltferrit fanden sie inverse Strukturen. In vielen Fällen, wo die Metallionen der Spinelle Übergangselemente wie Eisen, Kobalt, Nickel und Zink sind, ist, wegen der praktisch gleichen Streuamplituden der Ionen, eine Entscheidung zwischen normaler und inverser Struktur nicht ohne weiteres möglich. Da jedoch die effektiven Neutronenstreuquerschnitte für Metallionen der Übergangselemente oft beträchtlich voneinander verschieden sind, konnten HASTINGS und CORLISS (31) im Fall des Nickel- und Zinkferrits, sowie PRINCE (32) am Kobaltferrit die schon durch Röntgenanalyse ermittelten Strukturen bestätigen.

Aus den bisher an Spinellen durchgeführten Messungen läßt sich nur sehr unbefriedigend erkennen, welche Faktoren die verschiedene Kationenverteilung und die Stabilität oxydischer Spinelle beeinflussen. Nimmt man in erster Näherung reine Ionenbindung an, so können die das Gitter bildenden Ionen als nahezu starre, aber polarisierbare und geladene Kugeln mit bestimmten Radien angesehen werden. Sicher sind dabei verschiedene Größen wie Ionenradienverhältnis, individuelle Ioneneigenschaften zur Bevorzugung der A- bzw. B-Plätze, Polarisationsenergie, Coulombenergie und die sich aus der Inkompressibilität der Ionen ergebende Bornsche Abstoßungsenergie für die Kationenverteilung maßgebend. Die letzteren drei Energieterme bilden den Hauptanteil der Gitterenergie und sind eine Funktion der Gitterkonstanten a , der Ionenverteilung und des Parameters u , der die Lage der Sauerstoffionen in der Elementarzelle beschreibt.

Grundsätzlich könnte die Verteilung der Kationen im Gleichgewichtszustand berechnet werden, indem man die verschiedenen Energieterme als Funktion der Ionenanordnung bestimmt, und für diese das Minimum der Gesamtenergie sucht. Da jedoch zwischen den einzelnen Energietermen und den oben erwähnten Variablen außer den von VERWEY, DE BOER und VAN SANTEN (33) bestimmten Coulombenergien keine quantitativen Beziehungen bekannt sind, ist eine solche Berechnung noch nicht möglich. Näherungswerte für die Bornschen Abstoßungskräfte sind mangels entsprechender Werte aus Kompressibilitätsmessungen für Oxyde der Übergangsmetalle nicht verfügbar. Nach ROMELIJN (25) ist ferner zu beachten, daß bei komplizierten Ionen mit einer teilweise besetzten d-Schale möglicherweise noch weitere Energieterme in Betracht gezogen werden müssen.

Während VERWEY, DE BOER und VAN SANTEN (33) durch Berechnung des Coulombanteils der Gesamtenergie in Abhängigkeit vom Sauerstoffparameter u feststellen konnten, daß für einen bestimmten u -Wert stets die normale oder inverse Struktur, die der kleineren Coulombenergie entspricht, bevorzugt wird, zeigte ROMELIJN (25) einen offensichtlichen Zusammenhang zwischen den u -Werten und der Ionenverteilung auf.

Über die u-Werte ist jedoch bisher wenig bekannt, und somit fällt eine Entscheidung, welche Anordnung die stabilere ist, sehr schwer.

ROMEIJN (25) stellte ferner geometrische Betrachtungen über das Verhältnis der Größe der A- und B-Zwischenräume und der Ionenradien der in diesen untergebrachten Metallkationen an. Die Ergebnisse solcher Überlegungen waren wenig befriedigend, da derartige Abschätzungen nur bei Ionen mit Edelgasschalen Voraussetzungen bezüglich der normalen oder inversen Spinellanordnung zulassen.

VERWEY und HEILMANN (29) konnten an Hand von Betrachtungen über Gitterkonstanten für einzelne Ferrite zeigen, daß inverse gegenüber normalen Ferriten eine um 1% kleinere Gitterkonstante aufweisen. Mit Hilfe dieser Feststellung, den Überlegungen bezüglich der Coulombenergie und auf Grund von umfangreichen Röntgenanalysen stellten sie zur Festlegung der Kationenverteilung in Spinellen, die Ionen^{der} Übergangselemente enthalten, zunächst rein empirisch folgende Regeln auf:

- 1.) 4-2 Spinelle sind stets invers, da diese Ionenanordnung die kleinere Coulombenergie besitzt.
- 2.) In Übereinstimmung mit elektrostatischen Regeln haben 2-3 Spinelle in den meisten Fällen (z.B. alle Al- und Cr-Spinelle) normale Struktur, da dreiwertige Kationen lieber B-Plätze einnehmen. Ausnahmen sind hierbei Ga^{3+} , In^{3+} , sowie Fe^{3+} -Ionen, welche A-Plätze bevorzugen.
- 3.) Einige zweiwertige Ionen, wie Zn^{2+} und Cd^{2+} zeigen Neigung, A-Plätze zu besetzen.

Die so erhaltenen Regeln haben sich in der Praxis gut bewährt und geben die Kationenverteilung der zu untersuchenden Spinelle richtig wieder. Eine hinreichende theoretische Begründung der Regeln, insbesondere der Ausnahmefälle für die Zn^{2+} , Cd^{2+} und Fe^{3+} -Ionen der Ferrite, ließ jedoch sehr zu wünschen übrig.

Diese Mängel konnten durch neuere bindungstheoretische Arbeiten zum Teil beseitigt werden. LOEB und GOODENOUGH (34) nehmen eine Austauschwechselwirkung der Ionen im Spinellgitter und somit hetero-homöopolare Bindungsanteile an. Diese Wechselwirkung äußert sich

in einer schwachen Überlappung der Elektronenbahnen der Ionen im Gitter, wenn ein kleines Ion mit großer Kernladungszahl auf die lockere Elektronenhülle eines Ions mit kleinerer Kernladungszahl stark polarisierend wirkt. Im Fall des Zinkferrits treten hierbei die p-Elektronen des Sauerstoffs in drei freie Bahnen der N-Schale des Zn^{2+} -Ions unter Bildung eines sp^3 -Hybrids ein. Das Zn^{2+} -ion bevorzugt daher die A-Zwischenräume mit Viererkoordination. Die Fe^{3+} -Ionen, die auf Grund des größeren Ionenradius schon aus geometrischen Gründen lieber die größeren B-Zwischenräume bevorzugen, wirken wegen ihrer kleineren Kernladungszahl schwächer polarisierend und bilden mit den benachbarten Sauerstoffionen d^2sp^3 -Bahnen mit sechs Überlappungsmöglichkeiten aus. Für das Zinkferrit und Cadmiumferrit kann mit diesen Argumenten die normale Struktur wahrscheinlich gemacht werden.

DUNITZ und ORGEL (35) erklären die Verteilung der Metallkationen der Übergangselemente in Spinellgittern und deren Deformationen zwanglos mit Hilfe des Jahn-Tellereffekts und der ligand field theory. Bei oktaedrischer bzw. tetraedrischer Umgebung der d-Elektronenschale des Kations durch negativ geladene Sauerstoffionen erfolgt wegen deren elektrostatischer Wechselwirkung eine Aufspaltung der d-orbitals. Dabei entsteht im Fall der oktaedrischen Umgebung ein relativ zur mittleren Energie der d-orbitals des freien Ions dreifach entarteter, tiefer gelegener t_{2g} -orbital, der stabilisiert und ein höher gelegener zweifach entarteter e_g -orbital, der destabilisiert wird. Bei tetraedrischer Umgebung liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, wobei jetzt der tiefer gelegene zweifach entartete e-orbital stabilisiert ist. Die Verteilung der Kationen auf A- bzw. B-Plätze ergibt in unserem Fall für das Zink- und Cadmiumchromit die normale Struktur. Das Cr^{3+} -ion besitzt in oktaedrischer Umgebung eine wesentlich höhere Kristallfeldstabilisierungsenergie als in tetraedrischer und bevorzugt somit lieber die B-Plätze. Da die Zn^{2+} - und Cd^{2+} -Ionen kein Bahnmoment haben und das Kristallfeld infolgedessen nicht angreifen kann, ergibt sich für diese keine Stabilisierung in oktaedrischer Umgebung. Hieraus folgt, ähnlich wie bei dem bereits diskutierten Zinkferrit, infolge der Besetzung aller B-Plätze durch Cr^{3+} -Ionen eine Verteilung der Zn^{2+} -Ionen auf die übrig bleibenden A-Plätze. Unter den

Ferriten sind nur Zink-, Cadmium- und Manganferrit weitgehend normal. Für Zn^{2+} , Mn^{2+} -Ionen sind nämlich, ebenso wie für Fe^{3+} -Ionen, die Kristallfeldstabilisierungsenergien auf oktaedrischen Plätzen Null. Nickel- und Kobaltferrit jedoch hat inverse Struktur, da die Kristallfeldstabilisierungsenergien der Ni^{2+} und Co^{2+} -Ionen in oktaedrischer Umgebung wesentlich größer sind als in tetraedrischer.

Im statischen Gleichgewicht kann nach dem Jahn-Tellereffekt der Grundzustand eines nicht linearen Moleküls nicht bahnentartet sein, so daß zur Erniedrigung seiner Energie der zweifach und dreifach entartete orbital nochmals aufspaltet. Diese Aufspaltung hat in vielen Fällen eine bei Spinellen häufig beobachtete Verzerrung des Gitters von der kubischen Symmetrie zur Folge, die sich auf Grund röntgenographischer Untersuchungen in einer Abweichung des Sauerstoffparameters u vom Idealwert $u = 0,375$ für das unverzerrte Spinellgitter äußert.

Während DUNITZ und ORGEL (35) durch Betrachtungen über Kristallfeldstabilisierungsenergien, welche ja nur einen Bruchteil der Gesamtgitterenergie bilden, die Kationenverteilung der Übergangsmetallionen auf A- und B-Plätze erklärten, gelang es kürzlich MILLER (36) für eine Reihe verschiedener Nichtübergangs- und Übergangsmetallionen Energien zur Bevorzugung von B-Plätzen zu berechnen. Diese ergeben sich, indem man von einer willkürlichen Ionenanordnung auf A- und B-Plätzen ausgeht und das Minimum der freien Energie im Bezug auf die Zahl der Atome, die zwischen den beiden Ionenarten X^{2+} und Y^{3+} ausgetauscht werden können, aufsucht. Hierbei werden sowohl Coulomb- und Kristallfeldstabilisierungsenergie, als auch die Energie, die sich durch eine Ordnung kurzer Reichweite ergibt, mit in Betracht gezogen. Da hiernach ein Kation mit einem größeren Energiewert zur Bevorzugung von B-Plätzen ein solches mit geringerem Energiewert aus oktaedrischer Umgebung verdrängt, ergeben sich für alle 2-3-Spinelle des Chrms und für Zinkferrit und Cadmiumferrit normale Strukturen. Für Nickel- und Kobaltferrit sagt diese Theorie die inverse Spinellstruktur voraus.

b.) Magnetische Eigenschaften von Festkörpern.

Vor der Behandlung der Theorie der ferrimagnetischen Resonanz ist

es notwendig, einen kurzen Überblick über magnetische Eigenschaften der Materie zu geben. Dabei soll insbesondere das magnetische Verhalten der von uns zu untersuchenden Spinelle näher erläutert werden.

Beim Einbringen magnetischer Materialien in ein Magnetfeld H unterscheidet man, je nach ihrer Suszeptibilität $\chi = M/H$, zwischen diamagnetischen ($-1 < \chi < 0$) und paramagnetischen ($0 < \chi \leq 1$) Stoffen oder bei solchen mit positiver bzw. negativer Austauschwechselwirkung benachbarter Atome und Ionen, zwischen Ferromagnetika ($\chi > 1$) bzw. Antiferromagnetika und Ferrimagnetika. Hierbei sei M die auch magnetisches Moment genannte Magnetisierung pro Volumeneinheit.

Die Ursachen des Magnetismus in einem Atom oder Molekül sind die Bewegung der Elektronen auf bestimmten Elektronenbahnen und ihr Elektronenspin. Erstere liefert ein magnetisches Bahnmoment, während der Elektronenspin ein magnetisches Spinnmoment zur Folge hat. Das aus beiden Anteilen resultierende magnetische Gesamtmoment eines paramagnetischen Atoms oder Ions im äußeren Feld ergibt sich zu

$$\mu_J = g \cdot Q \cdot \mu_B \quad (1)$$

Hierbei sind:

Q = magnetische Quantenzahl mit Werten von $+J, J-1, \dots, 0, \dots, -J+1, -J$ für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl.

$\mu_B = \frac{e \hbar}{2mc}$ das magnetische Moment des Elektrons oder Bohrsches Magneton.

$g = \frac{2mc}{e} \cdot \frac{\mu_J}{P_J} = \frac{2mc}{e} \cdot \gamma$ der spektroskopische Aufspaltungs- oder g -Faktor.

$\gamma = \frac{\mu_J}{P_J}$ nennt man das gyromagnetische Verhältnis und P_J den in Einheiten von $\hbar$ ausgedrückten Gesamtdrehimpuls.

Stoffe mit Atomen oder Ionen, die vollkommen abgesättigte Elektronenschalen und daher keinen resultierenden Gesamtdrehimpuls besitzen, werden nur bei der Einwirkung eines

äußeren Feldes durch einen inneratomaren Induktionseffekt diamagnetisch und sollen hier nicht näher erörtert werden. Andere Substanzen aus Atomen oder Molekeln mit ungerader Elektronenzahl oder Ionen mit nicht abgeschlossener d- oder f-Schale (seltene Erden und Übergangsmetalle der 4. und 5. Periode) haben permanente magnetische Momente, deren magnetischer Bahnanteil im Gitterverband häufig wegen des Kristallfeldeinflusses unbeachtet bleiben kann.

Besteht im Gitter keine Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Ionen oder Atomen, so haben ihre magnetischen Dipole eine willkürliche Orientierung; man nennt solche Substanzen mit sehr kleinen positiven Suszeptibilitäten Paramagnetika. Im magnetischen Feld präzedieren hierbei die Dipole unter einem von der Temperatur abhängigen Winkel um die Feldrichtung. Die durch die Ausrichtung der Dipole im Magnetfeld sich ergebende Magnetisierung als Funktion der Temperatur genügt nach der neueren Quantenmechanik der Brillouinfunktion. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität folgt dem Curie'schen Gesetz für Paramagnetika

$$\text{wobei } C = \frac{3 R}{M_0^2} \left| \frac{1}{\chi} \right| = \frac{T}{C} \quad (2)$$

die Curiekonstante ist.

Die magnetischen Ionen der im letzten Abschnitt erwähnten Substanzen sind so weit im Gitter voneinander getrennt, daß zwischen ihnen keine gegenseitige Wechselwirkung möglich ist. In Metallen oder Oxyden besteht jedoch oft wegen der geringen Gitterabstände, ähnlich wie bei der kovalenten Bindung, eine noch später näher zu beschreibende Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronenspins benachbarter Ionen oder Atome. Bei Ferromagneticis mit positiver Austauschwechselwirkung resultiert daher unterhalb der Curietemperatur T_C aus der weitgehend parallelen Orientierung der Spinmomente innerhalb der Weiß'schen Domänen, selbst für $H=0$, eine spontane Magnetisierung M_{Sp} . Die Ausrichtung der einzelnen Domänenmagnetisierungen gegen gewisse mit der Kristall-, Spannungs- und Gestaltsanisotropie zusammenhängende Kräfte in Feldrichtung, liefert eine nach der

Weiß'schen Molekularfeldtheorie berechenbare Magnetisierung. Ihr Sättigungswert liegt am absoluten Nullpunkt vor. Mit wachsender Temperatur bis zum Curiepunkt geht die Magnetisierung M_{Sp} gegen Null. Oberhalb der Curietemperatur wird durch die thermische Bewegung der magnetischen Ionen die parallele Spinordnung zerstört, und die ferromagnetische Substanz zeigt, obwohl die Austauschenergie noch eine gewisse Rolle zu spielen scheint, paramagnetisches Verhalten. Für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität oberhalb der Curietemperatur T_C gilt das Curie-Weiß'sche Gesetz

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - T_C}{C} \quad (3)$$

Im Fall negativer Austauschwechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn im Gitter schlug NÉEL (37) eine antiparallele Anordnung der magnetischen Momente benachbarter Atome oder Ionen vor und nannte diese Stoffe antiferromagnetisch. Unterhalb der Neeltemperatur T_N läßt sich das Gitter in zwei sich durchdringende Teilgitter A und B aufspalten, wobei die magnetischen Ionen von Teilgitter A mit nächsten Nachbarn von Teilgitter B negative Austauschwechselwirkung eingehen und umgekehrt. Dabei ergeben sich spontane Teilgittermagnetisierungen $M_{A_{Sp}}$ und $M_{B_{Sp}}$, die als Funktion der Temperatur wieder Brillouinfunktionen genügen. Auf Grund der von SHULL und Mitarbeitern (38) am antiferromagnetischen MnO durch Neutronenbeugung gezeigten antiparallelen Spinorientierung resultiert somit als makroskopische Magnetisierung M_{Sp} der Wert Null. Oberhalb der Neeltemperatur wird die antiparallele Spinorientierung aufgehoben. Die antiferromagnetischen Stoffe verhalten sich oberhalb des Neelpunkts paramagnetisch, wobei die Suszeptibilität dem Gesetz genügt

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + \Theta}{C} \quad (4)$$

Hierbei bedeutet Θ die asymptotische Curietemperatur. Die reziproken Suszeptibilitäten als Funktion der absoluten Temperatur sind in Abbildung 3 oberhalb des Curie- bzw. Neel-

punkts durch Geraden dargestellt.

Die verhältnismäßig hohen Neel- und Curietemperaturen von MnO und den noch zu besprechenden ferrimagnetischen Oxyden mit Spinellstruktur zeigen, daß die Stärke der Austauschwechselwirkung zwischen nächstbenachbarten Metallionen mit der bei ferromagnetischen Metallen gefundenen vergleichbar ist, obwohl diese durch Sauerstoffionen getrennt werden. Bei solchen Oxyden mit überwiegender Ionenbindung besitzt das Sauerstoffion mit sechs 2p-Elektronen im Grundzustand eine abgeschlossene p-Schale, und seine Elektronenspins sollten deshalb mit denen der Metallionen nicht in Wechselwirkung treten. ANDERSON (39) zeigte mit seiner Theorie des „superexchange“ die Möglichkeit einer Austauschwechselwirkung benachbarter Kationen, wobei die Sauerstoffionen im zeitweilig angeregten paramagnetischen Zustand die Kopplung besorgen. Qualitativ können die Verhältnisse wie folgt dargestellt werden:

Der Grundzustand $2s^2 2p^6$ des Sauerstoffions wird durch die Umgebung der benachbarten Metallionen Me_1 und Me_2 etwas gestört, so daß je ein 2p-Elektron im Zeitmittel einem Metallion angehört. Ein 2p-Elektron geht dabei zeitweilig vom angeregten Sauerstoffion an ein Metallion z.B. Me_1 über und wird je nach dessen Elektronenkonfiguration gemäß der für Ionen der Übergangsmetalle gültigen Hund'schen Regel in die d-Schale eingebaut (siehe Abbildung 2).

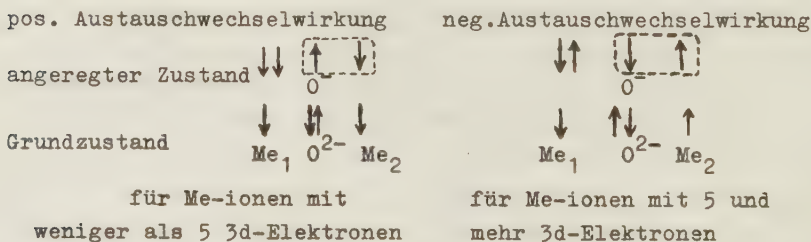
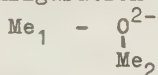


Abb. 2.

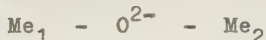
Spinanordnung im Fall des Superexchangemechanismus

Quantenmechanisch behandelt liefern diese Verhältnisse einen niedereren Energiezustand, der eine Mischung aus Grundzustand und angeregtem Zustand ist. Das übrigbleibende, ungepaarte 2p-Elektron des Sauerstoffions im angeregten Zustand geht mit einem Elektron von entgegengesetzter Spinorientierung des Metallions Me_2 eine kovalente Bindung ein. Falls nach der Hund'schen Regel das eine 2p-Elektron mit antiparallelem Spin in die 3d-Schale des Me_1 -ions mit fünf oder mehr 3d-Elektronen eingebaut wird, begünstigt die kovalente Bindung im angeregten Zustand die Antiparallelität der Gesamtspinmomente. Daraus resultiert negative Austauschkopplung von Me_1 und Me_2 . Für Metallionen mit weniger als fünf 3d-Elektronen ist aus denselben Gründen die parallele Anordnung der Gesamtspinmomente die stabilere, und die indirekte Austauschwechselwirkung der Metallionen wird positiv. Die schon oben erwähnte Erniedrigung des Energiezustands wird dabei im Fall von Metallionen mit fünf und mehr 3d-Elektronen noch weiter um den Betrag der „superexchange Energie“ vergrößert.

Die Stärke der Austauschwechselwirkung ist vom Winkel zwischen den Metallionen und dem mit diesen in Wechselwirkung tretenden p-orbital des Sauerstoffions sowie vom Abstand zwischen dem Sauerstoff- und Metallion abhängig. Sie wird mit wachsendem Abstand und mit Annäherung an eine rechtwinklige Konfiguration



abnehmen. Für eine kollineare Anordnung



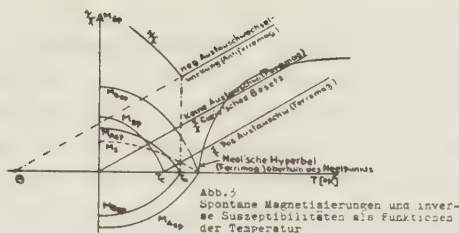
wird die Austauschwechselwirkung in Übereinstimmung mit den an vielen ferritähnlichen Materialien vorgefundenen Verhältnissen am größten sein.

Die Theorie des „superexchange“ von Anderson sagt für die meisten Oxyde von zweiwertigen Metallionen des Mn, Fe, Co und Ni die antiferromagnetischen Eigenschaften voraus und läßt sich auch bei Betrachtungen über magnetische Eigen-

schaften von Spinellen mit Erfolg anwenden. Bei magnetischen Ionen mit weniger als fünf 3d-Elektronen ergibt diese Theorie positive Austauschwechselwirkung, und man findet bei diesen Stoffen häufig Ferromagnetismus.

Hingewiesen sei noch auf den von ZENER (40) vorgeschlagenen, aber hier nicht näher erläuterten „double exchange“, für die Spinkopplung von Metallionen von verschiedener Wertigkeitsstufe, die dem gleichen Element angehören.

Schon vor Ausarbeitung der superexchange Theorie gelang NÉEL (1) die theoretische Aufklärung des magnetischen Verhaltens der meisten Ferrite, indem er den Ferrimagnetismus als neuen Typ kooperativer magnetischer Systeme erkannte. Hierbei wird das Spinellgitter mit den A- und B-Plätze einnehmenden Metallionen in zwei nichtäquivalente magnetische Teilgitter A und B unterteilt. In beiden Teilgittern existieren unterhalb der Curietemperatur spontane Magnetisierungen $M_{A_{sp}}$ und $M_{B_{sp}}$, die als Funktion der Temperatur Brillouinfunktionen genügen. Auch hier sind die A- und B-Spins antiparallel orientiert, da zwischen den Spins der Ionen auf A- und B-Plätzen starke negative Austauschwechselwirkung besteht. Diese Annahme konnte durch zahlreiche Neutronenbeugungsversuche bestätigt werden (41) (31) (32) und erscheint vom Standpunkt der superexchange Theorie verständlich. Hiernach sind wegen der ungünstigen Winkel- und Abstandsverhältnisse zwischen Sauerstoff- und Metallionen auf A- und B-Plätzen die negativen AA- und BB-Wechselwirkungen vernachlässigbar. Die negative AB-Wechselwirkung scheint wegen der günstigen Abstandsverhältnisse benachbarter Metallionen auf A- und B-Plätzen und infolge des Winkels A-O-B von 125° ziemlich stark zu sein. Die Gesamtsättigungsmagnetisierung M_s als Funktion der Temperatur ergibt sich bei inversen Ferriten, wie Abbildung 3 zeigt, als Resultierende der Teilgittermagnetisierungen $M_{A_{sp}}$ und $M_{B_{sp}}$. Ähnliche Verhältnisse sind dort auch für antiferro- und ferromagnetische Stoffe dargestellt. Die Gesamtsättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur nimmt den gleichen Verlauf wie die bei Ferromagnetika. Die bei 0°K vorhandene Sättigungsmagnetisierung, d.h. das in Bohr'schen Magnetonen ausgedrückte Sättigungsmoment m pro Formeleinheit, erhält man zu



$$m = |m_B - m_A| = \sum_i (x_i g_i S_i)_B - \sum_i (x_i g_i S_i)_A$$

Hierbei bedeuten x_i , S_i und g_i die Zahl der Ionen pro Formeleinheit, die Gesamtspinquantenzahl und der g -Faktor des i -ten magnetischen Ions auf A- bzw. B-Plätzen.

Für die völlig inversen Ferrite NiFe_2O_4 und CoFe_2O_4 sollten sich m -Werte von 2 und $3 \mu_B$ ergeben, falls man reinen Spinmagnetismus annimmt. Demnach sollte $m = 2S \mu_B$ sein, da $g = 2$ wird, wenn kein Bahnmoment vorkommt. Ein Vergleich von berechneten m -Werten mit den von GORTER (42), GUILLAUD (43) und PAUTHENET (44) experimentell ermittelten Werten zeigt keine vollständige Übereinstimmung. Die vorhandenen geringen Diskrepanzen müssen dem Beitrag des magnetischen Bahnmoments zugeschrieben werden: HEALY (45) sowie OKAMURA (46) und Mitarbeiter konnten durch Messungen der noch genauer zu behandelnden effektiven g -Faktoren mittels ferrimagnetischer Resonanz Beiträge des Bahnmoments bestätigen. Sie fanden für $g_{\text{eff}}^{\text{Ni}} = 2,25$ bis $2,43$ und bei höherer Temperatur $g_{\text{eff}}^{\text{Co}} = 2,00$ bis $2,22$, wodurch sich die experimentellen Werte $m_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 2,22$ bis $2,40 \mu_B$ und $m_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 3,3$ bis $3,7 \mu_B$ erklären ließen. Oberhalb der Curiepunkte $T_C^{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 585^\circ\text{C}$ und $T_C^{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 520^\circ\text{C}$ wird die antiparallele Spinordnung durch die hohe thermische Bewegung der Ionen zerstört. Die ferrimagnetischen Stoffe zeigen dann paramagnetisches Verhalten, und die reziproke Suszeptibilität als Funktion der Temperatur gehorcht der Neelschen Hyperbel.

Bei den normalen Spinellen Zinkferrit, Zinkchromit und Cadmiumchromit ist eine theoretische Deutung des magnetischen Verhaltens nicht ohne weiteres möglich. Hier sind die A-Plätze nur von unmagnetischen Zinkionen besetzt, sodaß eine negative A-B-Wechselwirkung nicht vorliegen kann.

Nach Suszeptibilitätsmessungen von MC.GUIRE und Mitarbeitern (47) zeigt Zinkchromit im Temperaturbereich zwischen 77 und 1300°K para-

magnetisches Verhalten. Die ermittelte effektive Zahl Bohrscher Magnetonen von 3,89 ist in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Grundzustand $4F_{3/2}$ für das Cr^{3+} -ion nach $2\sqrt{S(S+1)}$ sich ergebendem Wert von 3,87, falls man reinen Spinmagnetismus annimmt. Die errechnete asymptotische Curietemperatur $\Theta = -380^{\circ}K$ deutet auf eine negative B-B-Austauschwechselwirkung zwischen Cr^{3+} -ionen und somit auf Antiferromagnetismus hin. Nach Messungen von Schindler und Mitarbeitern (48) liegt die Neeltemperatur des Zinkchromits bei $14^{\circ}K$.^{*} Die Spinorientierung auf B-Plätzen scheint sehr kompliziert zu sein und muß als noch ungelöstes Problem angesehen werden (49).

Im Fall des Cadmiumchromits fehlen jegliche magnetischen Angaben. Infolge der gleichen Gitterstruktur und Kationenverteilung ist jedoch analoges magnetisches Verhalten wie im Fall des Zinkchromits zu erwarten.

Das magnetische Verhalten des Zinkferrits ist bis heute noch nicht in seinen Einzelheiten aufgeklärt. Nach Angaben von SMIT und WIJN (50) soll sehr langsam abgekühltes Zinkferrit mit normaler Struktur bei Zimmertemperatur paramagnetisch sein. Ähnlich wie im Fall des Zinkchromits kann zwischen den Zn^{2+} -ionen auf A-Plätzen und den magnetischen Fe^{3+} -ionen auf B-Plätzen keine negative A-B-Wechselwirkung bestehen. Bei Zimmertemperatur durchgeführte Neutronenbeugungsversuche von HASTINGS und CORLISS (54) deuten auch auf keine Ordnung der Spinmomente der Fe^{3+} -ionen im Zinkferrit hin. Suszeptibilitätsmessungen waren bisher an Zinkferrit wenig erfolgreich, da es selbst bei langsamem Abkühlen nicht leicht gelingt, völlig normales Zinkferrit herzustellen (51). Versuche von GORTER (42) und GUILLAUD (43) an Mangan-Zink- und anderen Mischferriten, die nach dem Durchlaufen eines Maximums mit wachsendem Zinkferritgehalt eine stetige Abnahme des Sättigungsmoments und der Curietemperatur zeigen, konnten nur mit Mühe an Hand des Yafet-Kittel-Modells (52) theoretisch interpretiert werden. Neuerdings gelang es GILLES (53) mit Hilfe von statistischen Betrachtungen die Abhängigkeit des Sättigungsmoments und der Curietemperatur des Manganferrits bei verschiedenen Zinkferritzusätzen zu berechnen. Hiernach bewirken magnetische Ionen nur dann Ferrimagnetismus, wenn pro Formeleinheit mehr als zwei des Teilgitters A mit denen des Teilgitters B

*Anmerkung: FRIEDBERG und BURK (56) konnten ferner bei Messungen der spez. Wärme des Zinkchromits nahe am abs. Nullpunkt bei $11,8^{\circ}K$ die Existenz eines λ -Punkts nachweisen.

superexchange-Wechselwirkung eingehen. Die Curietemperatur ist der Zahl der superexchange-Kettenglieder $\text{Me}_A\text{-O-Me}_B$ pro Formeleinheit proportional. Mit wachsendem Zinkferritgehalt werden im Manganferrit immer mehr Fe^{3+} -Ionen auf A-Plätzen durch Zn^{2+} -Ionen verdrängt, und die Möglichkeit der A-B-Wechselwirkung nimmt ständig ab. Ein Teil der auf B-Plätzen vorhandenen Fe^{3+} -Ionen trägt daher nicht mehr zum Ferrimagnetismus bei, liefert aber bei höheren Temperaturen wegen ihres nicht sehr von der Koordinationszahl abhängigen Grundzustands $^6\text{S}_{5/2}$ ein paramagnetisches Moment, wie es von freien Ionen zu erwarten ist. Der Beitrag dieser Ionen zum Ferrimagnetismus bei sehr tiefen Temperaturen ist noch nicht geklärt. Bei totaler Substitution des Manganferrits durch Zinkferrit ist demnach zu erwarten, daß sich bei höheren Temperaturen alle nur noch B-Plätze einnehmenden Fe^{3+} -Ionen wie freie Ionen mit paramagnetischen Eigenschaften verhalten. Bei Null Grad Kelvin wird das Sättigungsmoment des völlig normalen Zinkferrits Null. Trotz eines von HASTINGS und CORLISS (54) gefundenen Neelpunkts bei 10°K und der Existenz eines λ -Punkts bei $9,5^\circ\text{K}$ (55) bleibt die Deutung der zu erwartenden Spinorientierung, infolge der schwachen B-B-Wechselwirkung, noch offen. Experimentelle Beweise, wonach hier die Spinmomente der Fe^{3+} -Ionen auf B-Plätzen nach YAFET und KITTEL (52) Winkel miteinander bilden und eine Unterteilung des Teilgitters B in vier Untergitter B_i ($i=1-4$) möglich ist, waren bisher nicht zu erbringen.

Wird Zinkferrit schneller abgekühlt, so ist eine inverse Gitterstruktur bis zu 20% möglich (28). BROCKMAN (51) konnte zeigen, daß dann Ferrimagnetismus auftritt und die Curietemperatur bei 60°C liegt. Dies ist leicht möglich, da nicht alle Zn^{2+} -Ionen A-Plätze besetzen und negative AB-Wechselwirkung magnetischer Fe^{3+} -Ionen auftreten kann.

c.) Ferrimagnetische Resonanz.

1. Allgemeines.

Nach der quantenmechanischen Betrachtungsweise über Mikrosysteme erfolgt beim Einwirken eines statischen Magnetfelds auf paramagnetische Substanzen eine Aufspaltung der Energieterme in Zee-

manniveaus. Wirkt senkrecht zum statischen Magnetfeld ein elektromagnetisches Mikrowellenfeld passender Frequenz, so können im Fall der paramagnetischen Resonanz zwischen den entstandenen Zeemanniveaus magnetische Dipolübergänge erfolgen.

Ferro-, ferri- und antiferromagnetische Stoffe bilden sehr komplizierte dynamische Systeme mit 10^{22} Dipolen pro Volumeneinheit, die durch Austausch- und magnetische Dipolfelder miteinander oder durch Spin-Bahnkopplung an das Kristallgitter gekoppelt sind. In einem in der z-Richtung angelegten statischen Magnetfeld H_0 präzedieren die Elektronenspins der magnetischen Ionen des Ferrimagnetikums mit der Larmorfrequenz $eH_0/2mc = \omega_L$ um diese Achse. Auf die normalerweise etwas gedämpfte Präzessionsbewegung wirkt ferner senkrecht zum statischen Feld H_0 ein homogenes magnetisches Wechselfeld h . Alle Spins präzedieren dann in gleicher Phase und Amplitude, und diese homogene Präzession in der Kittel'schen Normalmode läßt sich nach KEFFER, KAPLAN und YAFET (57) als Spinwelle mit unendlicher Wellenlänge, d.h. Wellenzahlenvektor $k = 0$ ansehen. Ferrimagnetische Resonanz erfolgt, wenn die Frequenz des magnetischen Wechselfelds h der eingestrahlten Mikrowellen gleich der Larmorfrequenz ω_L wird. Im Gleichgewicht ist die bei der Resonanz absorbierte Mikrowellenenergie gleich den durch Dämpfung sich ergebenden Energieverlusten.

Arbeitet man, wie es bei Elektronenresonanzversuchen üblich ist, mit konstanter Mikrowellenfrequenz ω_1 von 9320 MHz (X-Band) oder 24000 MHz (K-Band), so kann man auch die Feldstärke des statischen Feldes H_0 variieren, um eine Übereinstimmung von Larmorfrequenz ω_L und ω_1 zu erreichen.

2. Die Resonanzbedingung.

Die analytische Lösung eines komplizierten dynamischen Systems ist im Fall ferrimagnetischer Stoffe beim Ableiten der Resonanzbedingung ein hoffnungsloses Problem. Verschiedene Autoren (58) (59) (60) konnten jedoch mit Hilfe einer semiklassischen Theo-

rie, d.h. unter Anwendung der klassischen Bewegungsgleichung auf Veränderliche, die hauptsächlich quantenmechanischen Ursprungs sind, die Resonanzbedingung für ein mehrere magnetische Teilgitter enthaltendes System herleiten.

Im Fall der ferromagnetischen Resonanz wird auf die Gesamtmagnetisierung in einem in der z-Richtung angelegten statischen Feld $\mathcal{H}$ ein Drehmoment $\dot{\gamma}$ ausgeübt.

Der Magnetisierungsvektor $\mathcal{M}$ präzisiert hierbei unter einem Winkel

Θ um die z-Richtung (siehe Abb.4).

Zwischen der Magnetisierung und dem Gesamtdrehimpuls $\dot{\gamma}$ besteht die Beziehung

$$\mathcal{M} = \frac{ge}{2mc} \cdot \dot{\gamma} = \gamma \cdot \dot{\gamma} \quad (6)$$

sodaß als Bewegungsgleichung gilt:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma} = \mathcal{M} \times \mathcal{H} \quad (7)$$

Durch Einsetzen von (6) in (7) folgt, falls man in guter Näherung den Anteil des Bahnmoments zum Gesamtdrehimpuls vernachlässigt und den Dämpfungsterm nicht berücksichtigt, als Bewegungsgleichung:

$$\frac{d\mathcal{M}}{dt} = \gamma \cdot (\mathcal{M} \times \mathcal{H}) \quad (8)$$

Für eine ferrimagnetische Substanz ergab sich unterhalb des Neelpunkts die Gesamtmagnetisierung $\mathcal{M}$ als Summe der Magnetisierungen

$\mathcal{M}_1$ und $\mathcal{M}_2$ der Teilgitter A und B. Hierbei sind die magnetischen Ionen des Teilgitters A und der Magnetisierung $\mathcal{M}_1$ über die Sauerstoffionen mit denen des Teilgitters B und der Magnetisierung $\mathcal{M}_2$ durch das Austauschfeld $-\lambda \cdot \mathcal{M}_2$ antiferromagnetisch gekoppelt. λ sei die Molekularfeldkonstante.

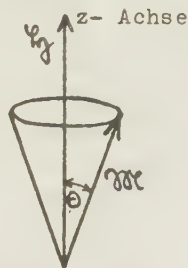


Abb. 4
Schematische Darstellung der Präzession eines Magnetisierungsvektors $\mathcal{M}$ im Magnetfeld $\mathcal{H}$.

Ähnlich wirkt auf $\mathcal{M}_2$ ein Austauschfeld $-\lambda \mathcal{M}_1$. Da sich die für den Fall der ferromagnetischen Resonanz erhaltene Bewegungsgleichung (8) auch auf ferri-magnetische Stoffe anwenden läßt, erhält man als Bloch'sche Gleichungen in allgemeiner Form:

$$\frac{d\mathcal{M}_1}{dt} = \gamma_1 \{ \mathcal{M}_1 \times (\mathcal{H}_0 - \lambda \mathcal{M}_2) \} - \frac{a \mathcal{M}_1 \times (\mathcal{M}_1 \times \mathcal{H}_{\text{eff}})}{M_1} \quad (9)$$

$$\frac{d\mathcal{M}_2}{dt} = \gamma_2 \{ \mathcal{M}_2 \times (\mathcal{H}_0 - \lambda \mathcal{M}_1) \} - \frac{a \mathcal{M}_2 \times (\mathcal{M}_2 \times \mathcal{H}_{\text{eff}})}{M_2} \quad (10)$$

Der zweite Term in (9) und (10) stellt das die Dämpfung beschreibende Landau-Lifshitzglied dar und braucht zum Aufsuchen der Resonanzfrequenz nicht berücksichtigt zu werden. $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ ist hier das gesamte auf jedes Teilgitter wirkende effektive Feld und setzt sich aus dem von außen angelegten statischen Feld $\mathcal{H}_0$, dem Anisotropiefeld, den Entmagnetisierungsfeldern und den Molekularfeldern zusammen. $\alpha > 0$ bedeutet dabei den Dämpfungsparameter und dieser besitzt die Dimension einer Frequenz. γ_1 und γ_2 sind die den Teilgittern A und B entsprechenden gyromagnetischen Verhältnisse. Im Fall kleiner kugelförmiger Proben können nach DREYFUS (60) wegen $|\lambda| \gg \frac{4\pi}{3}$ die Entmagnetisierungsfelder $-\frac{4\pi}{3}(M_1+M_2)$ vernachlässigt werden. In gleicher Weise wollen wir die Anisotropiefelder nicht berücksichtigen, da bei polykristallinem Material mit willkürlicher Kristallitorientierung der Einfluß der Kristallanisotropie auf die Resonanzbedingung unberücksichtigt bleiben kann, wenn $\mathcal{H}_0$ gegenüber dem Anisotropiefeld genügend groß ist. Nach WANGSNESS (59) ist ferner bei der Bestimmung der effektiven g-Faktoren von polykristallinen Proben aus der Resonanzgleichung kein wesentlicher Beitrag des Anisotropiefelds, der eine Veränderung der Lage des Resonanzmaximums zur Folge hätte, zu erwarten. Diese Annahme scheint auch deshalb gerechtfertigt, da bei unseren Messungen fast ausschließlich symmetrische Resonanzabsorptionslinien auftreten.

Falls man senkrecht zum statischen Magnetfeld $\mathcal{H}_0$ ein H.F.-Mikrowellenfeld mit der Kreisfrequenz ω überlagert, wird

das immer etwas gedämpfte gekoppelte System, wie DREYFUS (60) angab, um die z-Richtung präzedieren. Dabei gilt die aus dem Differentialgleichungssystem der Gleichungen (9) und (10) sich ergebende Säkulargleichung

$$\left(\frac{\omega}{\gamma_1} + \lambda M_2 + H_0\right) \cdot \left(\frac{\omega}{\gamma_2} - \lambda M_1 + H_0\right) + \lambda^2 M_1 M_2 = 0 \quad (11)$$

Hierbei bedeuten M_1 , M_2 und H_0 die Absolutwerte, und $\gamma_1 = \frac{\omega_1}{H_0}$ und $\gamma_2 = \frac{\omega_2}{H_0}$ haben negative Werte. τ_1 und τ_2 sind die entsprechenden Gesamtspinquantenzahlen. Solange $\lambda(\tau_1 - \tau_2)$ groß gegen H_0 ist, gibt es nach GESCHWIND und WALKER (61), wie

Abbildung 5 zeigt, zwei verschiedene Resonanzmoden die den Werten $+\omega$ und $-\omega$ entsprechen. Im ersten Fall, d.h. bei Abbildung 5a, schliessen die Teilgittermagnetisierungen $\mathcal{M}_1$ und $\mathcal{M}_2$ nahezu den gleichen Winkel θ mit der z-Achse ein. Sie bleiben daher praktisch zueinander antiparallel, wenn sie um die Richtung des statischen Felds präzedieren.

Das System verhält sich wie ein Gitter mit der Gesamtmagnetisierung

$M = M_1 + M_2$, die um H_0 mit einer Kreis-

frequenz ω präzediert, gegeben durch die Resonanzbedingung:

$$\omega = -\gamma_{\text{eff}} H_0 \quad (12)$$

Gleichung (12) gilt auch im Fall der paramagnetischen Resonanz. Dabei erhält man nach WANGSNES (59) für das effektive gyromagnetische Verhältnis:

$$\gamma_{\text{eff}} = - \frac{M_1 - M_2}{S_1 - S_2} = - \frac{M_1 - M_2}{\tau_1 - \tau_2} \quad (13)$$

Falls die Teilgittermagnetisierungsvektoren $\mathcal{M}_1$ und $\mathcal{M}_2$ und die molekularen Austauschfelder genügend groß sind, stimmt die durch Gleichung (12) gegebene Resonanzbedingung mit der von KITTEL (62) für Ferromagnetika abgeleiteten überein. Nur muß hier γ durch

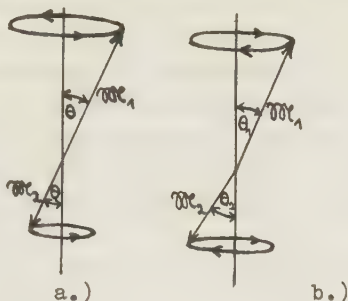


Abb. 5 Kittel'sche Normal- oder
a.) Niederfrequenzmode, unbe-
einflußt durch Austauschfeld.
b.) Austauschresonanz oder
Hochfrequenzmode

γ_{eff} ersetzt werden. Die Präzessionsrichtung der in der Kittel'schen Normalmode rotierenden Magnetisierungsvektoren $\mathcal{M}_1$ und $\mathcal{M}_2$ wird durch das Vorzeichen von γ_{eff} bestimmt. Dieses ist meist negativ, so daß ω positiv wird und eine Präzession im Gegensinn des Uhrzeigers erfolgt. Für magnetische Feldstärken bis etwa 6000 Gauß liegt ω im Mikrowellengebiet zwischen 9000 und 25000 MHz.

Außer der Kittel'schen 110-mode gibt es, wie Abbildung 5b zeigt, noch eine andere mode. Bei dieser präzedieren $\mathcal{M}_1$ und $\mathcal{M}_2$ um das molekulare Austauschfeld, und beide Vektoren schließen mit der z-Achse die Winkel Θ_1 und Θ_2 ein. Die Präzessionsrichtung dieser mode ist der für Abbildung 5a angegebenen entgegengesetzt, und für Austauschfelder von einigen 10^6 Oersted wird die Resonanzfrequenz im Millimetergebiet liegen. Dieser Fall braucht für unsere Resonanzversuche im X- und K-Band nicht näher beachtet werden.

3. Der effektive g-Faktor oder spektroskopische Aufspaltungsfaktor:

Bei der Ableitung der Resonanzbedingung ergab sich durch die phänomenologische Einführung der beiden gyromagnetischen Verhältnisse γ_1 und γ_2 für die magnetischen Ionen der Teilgitter A und B als effektives gyromagnetisches Verhältnis nach (13):

$$\gamma_{\text{eff}} = - \frac{\frac{M_1}{\gamma_1} - \frac{M_2}{\gamma_2}}{\frac{M_1}{\gamma_1} - \frac{M_2}{\gamma_2}} \quad (13)$$

Gleichung (13) ist wegen $M = gS \cdot \mu_B$ äquivalent mit:

$$g_{\text{eff}} = - \frac{\frac{M_1}{g_1} - \frac{M_2}{g_2}}{\frac{M_1}{g_1} - \frac{M_2}{g_2}} = - \frac{g_1 S_1 - g_2 S_2}{S_1 - S_2} \quad (14)$$

und entspricht der von TSUYA (63) auf quantenmechanische Weise abgeleiteten Beziehung.

Dieser effektive g-Faktor wird zum Unterschied des aus gyromagnetischen Messungen beim Barnett- oder Einstein~~de~~ Haas-Effekt gefundenen gyromechanischen Faktors g' auch spektroskopischer Aufspaltungsfaktor genannt und entspricht nach SMIT & WIJN (50) dem von der Spektroskopie her bekannten Landé'schen g-Faktor. Für Einkristalle von Spinellen ist er von der Richtung des statischen Feldes H_0 relativ zu den Kristallachsen abhängig.

Die Annahme von gyromagnetischen Verhältnissen γ_1 und γ_2 , die von dem Wert $\gamma = \frac{e}{mc}$ für den freien Elektronenspin verschieden sind, erscheint gerechtfertigt. Dies rührt von dem den Gesamtspindrehimpuls ergänzenden Beitrag des Bahndrehimpulses her, der wegen der Spin-Bahnkopplung zum magnetischen Spinnmoment ein zusätzliches Bahnmoment liefert. Da die Größe des Bahnmomentbeitrags nach KITTEL (64) von der Größe und Symmetrie des kristall-elektrischen Feldes abhängt, in dem sich das Ion befindet, hat man demnach allgemein für ein gegebenes Ion, je nachdem ob es A- oder B-Plätze im Gitter besetzt, verschiedene gyromagnetische Verhältnisse γ_1 und γ_2 bzw. g-Faktoren g_1 und g_2 anzunehmen.

Der Wert der effektiven g-Faktoren sollte normalerweise meist den Wert 2 haben. Bei inversen Spinellen, wie beispielsweise $Fe^{3+}(Me^{2+}Fe^{3+})O_4$ ist er am absoluten Nullpunkt gleich dem Wert des g-Faktors des Me^{2+} -Ions, da die Spins der Fe^{3+} -Ionen auf A- und B-Plätzen einander entgegengesetzt orientiert sind und sich in ihrer Wirkung gegenseitig kompensieren. Die effektiven g-Faktoren der Spinelle, die Übergangsmetallionen mit mehr als fünf 3d-Elektronen enthalten, besitzen wegen des Beitrags des Bahnmoments Werte zwischen 2 und 3. Auch Werte unter 2 oder sehr viel größer als 2 sind insbesondere bei Mischspinellen in der Nähe des Kompensationspunkts möglich.

Die ferner bei Messungen zu beachtende Abhängigkeit der effektiven g-Faktoren polykristalliner Materialien von der Temperatur, der Mikrowellenfrequenz, dem Probendurchmesser, dem Koppelloch des Resonanzraums und der auftretende Wandeffekt, sollen erst im experimentellen Teil erläutert werden.

4. Die Linienbreite und die Relaxationsmechanismen.

Falls die Resonanzbedingung (12) für ferri- oder paramagnetische Resonanz erfüllt ist, muß, damit eine ständige Absorption der zugeführten Mikrowellenenergie erfolgen kann, die vom Spinsystem absorbierte Energie über einen oder mehrere gleichzeitig wirkende Relaxationsmechanismen abgeführt werden. Die bei solchen Versuchen ermittelte Linienbreite ist gemäß der Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$ umgekehrt proportional der Relaxationszeit τ und letztere ist ein Maß für die Zeit, die zum Abklingen der Spinpräzession um die z-Richtung des statischen Magnetfelds benötigt wird. Bei verschiedenen Stoffen liegen die Relaxationszeiten meist zwischen 10^{-7} und 10^{-10} Sekunden und lassen sich, trotz der in den letzten Jahren gemachten Fortschritte, insbesondere bei polykristallinen ferrimagnetischen Materialien, nicht durch eine geschlossene Theorie physikalisch erklären.

Wir wollen daher versuchen die wesentlichen theoretischen Ansätze zur physikalischen Deutung der Linienbreiten nach dem heutigen Stand der Forschung darzulegen.

a.) bei ferrimagnetischer Resonanz.

Durch den schon früher von LANDAU und LIFSHITZ (65) bei Relaxationsprozessen benutzten Relaxationsterm und dessen phänomenologische Einführung in die Resonanzgleichungen (9) und (10) gelang es YAGER und Mitarbeitern (66), zwar die beobachtete Linienbreite mit der Relaxationsfrequenz ω in Beziehung zu bringen, jedoch führte dies nicht zu einem physikalischen Verständnis der bei der Dämpfung auftretenden Relaxationsmechanismen. Bei dieser Analyse war ω ein Maß für die Gesamtliniensbreite, ohne daß dabei ein Unterschied zwischen Spin-Gitter- oder Spin-Spinrelaxation gemacht wurde.

Von ähnlicher Art wie der Landau-Lifshitz-Term war ein von BLOEMBERGEN (67) auf den ferro- bzw. ferrimagnetischen Fall angewendetes Paar von Relaxationstermen

$$R_{x,y} = \frac{-M_{x,y}}{T_2} \quad \text{für die } x,y\text{-Komponenten und } R_z = -\frac{M_z - M_s}{T_1}$$

für die z-Komponenten von $\frac{dM_z}{dt}$. Dabei ist T_2^* eine transversale Relaxationszeit, welche die Zeitkonstante der transversalen Magnetisierungs-komponenten M_x und M_y darstellt, die sich durch exponentielle Dämpfung auf ihre Gleichgewichtswerte ergibt. Gleiches gilt für die longitudinale Relaxationszeit T_1 der zur Magnetisierung M_z gehörenden Zeitkonstanten. In Bloembergen's Analyse ist T_2 ein Maß für die Gesamtliniensbreite $\Delta H \sim \frac{1}{\omega T_2}$, die durch Spin-Gitter und Spin-Spin-Relaxationsprozesse bestimmt werden soll und für die gilt

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (14a)$$

Hierbei sind $T_1 \equiv \tau_1$ die Spin-Gitter- und $T_2^* \equiv \tau_S$ die Spin-Spin-Relaxationszeit.

Die Spin-Gitter-Wechselwirkung erzeugt hiernach durch Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und dem Gitter des Kristalls die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichts. Abweichungen von diesem Gleichgewichtszustand werden für das Spinsystem durch thermisch angeregte Spinwellen und für das Gitter durch thermische Gitterschwingungen gegeben. Eine theoretische Behandlung des Problems von AKHIESER (68) bzw. KITTEL und ABRAHAMS (69) liefert für die Spin-Gitterrelaxationszeiten $T_1 \equiv \tau_1$, hervorgerufen durch den bei Wechselwirkung von Spinwellen mit Gitterschwingungen stattfindenden Energieaustausch, bei Zimmertemperatur Werte von 10^{-7} Sekunden und bei sehr tiefen absoluten Temperaturen solche von 10^{-1} Sekunden. Allgemein sind die Spin-Gitterrelaxationszeiten ein Maß für die Austauschgeschwindigkeiten. Sie sind jedoch nach experimentellen Ergebnissen bei Ferritmaterialien gegenüber den theoretisch berechneten Werten um mehrere Zehnerpotenzen zu groß. Durch experimentelle Untersuchungen wurde auch mit abnehmender Temperatur ein Anwachsen der Linienbreite gefunden, so daß selbst am absoluten Nullpunkt mit einer bestimmten Restlinienbreite zu rechnen ist.

Neuerdings deutete WHITE (70) an, daß auch bei Ferriten, neben der Energieabfuhr aus der Einheitsmode durch Anregung von Spin-

wellen mit $k \gg 0$, ein Energieaustausch durch Spin-Gitterwechselwirkung über die Spin-Bahnpkopplung möglich ist. Ionen mit sehr kurzer Relaxationszeit, wie Fe^{2+} , Co^{2+} und Mn^{3+} auf B-Plätzen und Fe^{2+} , Ni^{2+} oder Mn^{3+} auf A-Plätzen, bei denen dieser Energieaustausch erfolgen kann, besitzen in tetraedrischer oder oktaedrischer Umgebung von kubischer Symmetrie kein Bahnsingulett. Sie haben als Grundzustände Bahntripletts oder Dubletts, so daß sich durch das kristallelektrische Feld oder Spin-Bahnpkopplung eine Term aufspaltung ergibt. Je näher der erste mit einem Bahnmoment behaftete Term über dem Grundzustand liegt, d.h. je stärker die Spin-Bahnpkopplung ist, umso rascher wird durch die große Spinbahnwechselwirkung ein Energieaustausch erfolgen können, wenn die Terme miteinander gekoppelt sind. Die entsprechende Spin-Gitterrelaxationszeit τ_g ist dann sehr kurz. In der Tat wird auch bei den zu breiten Linien Anlaß gebenden Fe^{2+} -Ionen im paramagnetischen Zustand selbst bei tiefen Temperaturen von 20°K die Relaxationszeit kurz und erreicht Werte wie

$$\tau_1 = 5 \cdot 10^{-9} \text{ Sekunden.}$$

Als weiterer Relaxationsprozeß sollte eine Spin-Spin-Wechselwirkung einzelner Elektronenspins von Dipol-Dipolcharakter die Möglichkeit einer Linienverbreiterung geben. Die normale Dipol-Dipolwechselwirkung zwischen den Spins γ_i und γ_j beider Atome k und j, die durch einen Vektor r_{jk} voneinander getrennt sind, ergibt sich zu

$$g^2 \cdot \mu_B^2 \cdot \sum_{k \neq j} \left\{ r_{jk}^{-3} \cdot [\gamma_j \cdot \gamma_k - 3 r_{jk}^{-2} \cdot (\mu_{jk} \cdot \gamma_j)(\mu_{jk} \cdot \gamma_k)] \right\} \quad (15)$$

Jeder um die äußere Feldrichtung H_0 präzedierende Dipol läßt sich in eine zu ihr parallele, statische Feldkomponente und eine dazu senkrechte rotierende Komponente zerlegen. Auf die einzelnen Dipole wirkt also nicht nur das in z-Richtung angelegte äußere Feld, sondern auch die statische Feldkomponente benachbarter Spins. Die Größe dieses zusätzlich zum äußeren Feld vorhandenen Feldanteils hängt außer vom Dipolabstand auch von der Richtung benachbarter Spinvektoren ab. Ferner kann die andere Komponente der Dipol-Dipolkraft, die ein rotierendes Feld erzeugt, das Umklappen von Spins in die entgegengesetzte

Richtung bewirken. Beide Effekte führen zu einer Vergrößerung der Linienbreite. Während ersterer als eine Art Inhomogenität des statischen Feldes wirkt, führt letzterer zu einer Verkürzung der Lebensdauer eines Spinzustands, was nach Heisenbergs Unschärferelation eine Verbreiterung der Energieniveaus zur Folge hat. Die Berechnung der Linienbreite nach dieser Theorie liefert, unter Berücksichtigung des entsprechenden Atomabstands, jedoch viel zu große Relaxationszeiten, und eine Erklärung der beobachteten Anisotropieverbreiterung der Absorptionslinien ist auf diese Weise nicht möglich. Hierbei trat zusätzlich die unangenehme Erscheinung auf, daß mit wachsender Annäherung an den absoluten Nullpunkt die Linienbreite gegen Null strebt.

Selbst die später von VAN VLECK (71) mit der Einführung einer Pseudodipolkraft kurzer Reichweite ausgeführten Berechnungen führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen, zumal KEFFER (72) bzw. KITTEL und ABRAHAMS (69) dessen Ausführungen stark anzweifelte. Letztere konnten durch vom Spinwellenstandpunkt ausgehende Betrachtungen Spin-Spinrelaxationszeiten τ_S der Größenordnung $\tau_S = 10^{-9}$ Sekunden abschätzen, die bis zum absoluten Nullpunkt gelten und durch die Beziehung gegeben sind

$$\frac{1}{\tau_S} \approx \frac{C^2}{\hbar \cdot J \cdot S} \quad (16)$$

Hierbei seien C die Pseudo-Dipolkopplungskonstante, J die Austauschenergie und S die Spinquantenzahl. Jedoch auch diese befriedigenden Ergebnisse wurden von BLOEMBERGEN und WANG (73) einer starken Kritik ausgesetzt, da die bei tiefen Temperaturen zur Berechnung der Relaxationszeit mit herangezogenen Terme nicht zu einer Verbreiterung der Hauptabsorptionslinie führen.

In den vorhergehenden Abschnitten konnte gezeigt werden, daß im Fall der ferrimagnetischen Resonanz mittels Spin-Spin- bzw. Spin-Gitterrelaxation allein keine befriedigende Erklärung für die sehr breiten Resonanzlinien und deren Zunahme mit abnehmender Temperatur möglich war. YAGER, GALT, MERRITT und

WOOD (66) führten die große Relaxationszeit in eisenreichen Nickelferriteinkristallen auf einen Valenzwechselwirkungseffekt zurück, wobei die Präzession der Elektronenspins in der Walker'schen 110-Normalmode auf besondere Art mit der Valenzwechselwirkung zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen gekoppelt ist. Hierbei wird die Spinenergie durch diesen translativischen Freiheitsgrad abgeführt. Dieser Relaxationsprozeß, bei dem für die Relaxationszeit die Beziehung gilt

$$\tau = \tau_{\infty} \cdot e^{-\frac{\mathcal{E}}{kT}} \quad (17)$$

und bei dem die Aktivierungsenergie $\mathcal{E}$ mit der durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten in Einklang ist, läßt sich jedoch nicht auf andere ferrimagnetische Materialien übertragen.

Vor einiger Zeit konnten CLOGSTON, SUHL, WALKER und ANDERSON (74) mittels Spinwellenanalyse für ferrimagnetische Stoffe mit völlig oder zum Teil inverser Struktur einen neuen Relaxationsmechanismus identifizieren. Dieser liefert bei Einkristallen sinnvolle und mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang stehende Eigenlinienbreiten, die einer Relaxationszeit der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} sec entsprechen.

Die Betrachtung von Relaxationsmechanismen zur Linienbreitendeutung durch Spinwellenstreuung ist von der Kenntnis einer Beziehung zwischen Wellenlänge und Frequenz der Spinwelle abhängig. Diese Dispersionsformel für ein längs der Symmetrieachse magnetisiertes Sphäroid endlicher Ausdehnung ergibt sich nach SUHL (75) zu

$$\omega_k = \gamma \left[(H_0 - N_z M_s + H_e a^2 k^2) \cdot (H_0 - N_z M_s + H_e a^2 k^2 + 4 \pi M_s \sin^2 \theta) \right]^{1/2} \quad (18)$$

Dabei wird angenommen, daß die Wellenlänge viel kleiner als die Probengröße und $ak \ll 2\pi$ ist. Ferner sind:

M_s = Sättigungsmagnetisierung

a = Abstand benachbarter Spins

H_e = Austauschfeld $\approx 10^6$ Oersted

ω_k = Frequenz der Spinwelle mit dem Wellenzahlenvektor

θ = Winkel zwischen dem

$\mathbf{R}$ -Vektor einer Spinwelle und der Magnetisierungsrichtung (z-Achse)

N_z = Longitudinaler Entmagnetisierungsfaktor in z-Richtung
 $N_t \equiv N_x$ oder N_y = Transversaler Entmagnetisierungsfaktor
 senkrecht zur z-Richtung

Dieses Spinwellenspektrum, das in erster Näherung auch für eine Kugel gilt, wird in Abb. 6 gezeigt. Für die Spinwelle mit $k = 0$, die mit der Normalpräzession der Spins im homogenen HF-magnetischen Feld identisch ist, gilt die von KITTEL (62) abgeleitete Resonanzbeziehung

$$\omega = \omega_0 = \gamma(H_0 - [N_z - N_t] \cdot M_s) \quad (19)$$

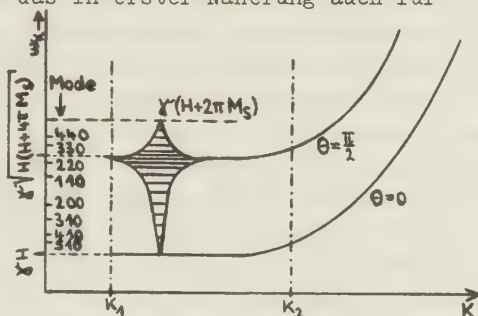


Abb. 6

Spinwellenspektrum einer Ferritkugel mit eingezeichneten magnetost. modes

Diese Relation wird bei kugelförmigen Proben mit der durch Gleichung (12) gegebenen Resonanzbedingung identisch, falls man von Anisotropie- und Porositätskorrekturen, sowie von der Vorzeichenfestsetzung absieht und γ durch γ_{eff} ersetzt.

Die mit der Walker'schen 110-mode⁺ (Kittel'sche Normalpräzession) identische Spinwelle von $k = 0$ ist bei Ferrimagnetischen endlicher Probenform mit vielen Spinwellen großer k-Werte ($k > k_2$) entartet. Dadurch kann die Normalpräzession durch magnetische Inhomogenitäten im Spinellgitter mittels Streuung in Spinwellen mit hohen k-Werten übergehen. Die örtlichen magnetischen Feldinhomogenitäten haben eine räumliche Periode, die mit dem Abstand benachbarter Spins vergleichbar wird, und sie entstehen durch die willkürliche Verteilung verschiedener Metallionen auf B-Plätzen, falls keine

⁺Anmerkung:

Die Walker'sche 110-mode ist eine von vielen magnetostatischen modes. Sie sind die möglichen Eigenschwingungen eines dynamischen Systems mit großer Anzahl magnetischer Dipole, falls man die durch Formel (8) gegebene Bewegungsgleichung mit Hilfe der magnetostatischen Randbedingungen der Maxwell'schen Gleichungen löst.

völlig normale Struktur vorliegt. Ihre mittleren Abstände liegen in der Größenordnung einiger Gitterkonstanten, und bei der durch sie bewirkten Spinwellenstreuung in Wellen mit hohen k -Werten, die diesen Dimensionen entsprechen, ist das Austauschfeld die wirksame Kraft bei der Einengung der Resonanzlinie. Durch die Streuung wird eine zur Dämpfung führende Übertragung der Energie der Normalpräzession an das Gitter möglich. Vom korpuskularen Standpunkt aus gesehen, wird bei dem Prozess ein Magnon der Präzessionsmode mit unendlicher Wellenlänge in ein oder mehrere Magnonen, die Spinwellen hoher k -Werte entsprechen, gestreut und diese können anschließend in Phononen der Gitterenergie umgewandelt werden.

Für die aus quantenmechanischen Berechnungen nach der Methode der Momente folgende Eigenlinienbreite ferrimagnetischer Einkristalle gilt

$$\Delta H = \frac{2}{\sqrt{\pi}} = \left(\frac{3}{20\pi} \frac{V}{N a^3} \right) \frac{H_I^2 (4\pi M_S)^{3/2}}{H_e^{3/2}} \cdot J = \frac{3}{20} \frac{H_I^2 (4\pi M_S)^{3/2}}{H_e^{3/2}} \cdot J \quad (19)$$

wobei

N = Gesamtzahl der Spins im Probenvolumen V
 H_I^2 = Mittleres Quadrat der örtlichen Feldschwankungen $\approx 10^6$ Oerst.
 $J = J\left(\frac{N_t}{4\pi}, \frac{H_0}{4\pi M_S}\right)$ = Gestaltsfaktor der Probe, der ein Integral ist, das sich sehr langsam mit der Temperatur ändert.

Während bei Ferriteinkristallen CLOGSTON, SUHL, WALKER und ANDERSON den Hauptanteil der Eigenlinienbreite auf Streuung der Kittel'schen Normalmode in Spinwellen von sehr hohen k -Werten ($k > k_2$) an örtlichen Inhomogenitäten des Anisotropiefeldes magnetischer Ionen zurückführten, konnten SCHLÖMANN (76) sowie GESCHWIND und CLOGSTON (77) eine theoretische Behandlung der Linienbreite von polykristallinen Ferrimagnetica geben.

Bei diesem Material ist die, neben der Eigenlinienbreite auftretende Linienverbreiterung eine Folge der Kristallanisotropie und der mit ihr zusammenhängenden Kornstruktur polykristalliner

ferrimagnetischer Stoffe. Dabei entsteht durch die weitreichenden Dipolkräfte zwischen den einzelnen Körnern des Materials, je nach seiner Sättigungsmagnetisierung, eine mehr oder weniger starke Kopplung verschiedener Kristallitbereiche. Das die örtliche Feldinhomogenität erzeugende Anisotropiefeld wirkt dieser Kopplung entgegen und hat zur Folge, daß sich die einzelnen Körner bei Resonanz möglichst unabhängig voneinander verhalten wollen. Bei nicht zu großem Anisotropiefeld H_a ist die vorhandene örtliche Feldinhomogenität groß im Vergleich zum Abstand benachbarter Spins, jedoch klein gegenüber der Probendimension. Die Größe der einzelnen Körner liegt etwa zwischen $1-10\mu$, und da die ordnenden Eigenschaften des Materials an den Korngrenzen unterbrochen werden, kann eine Spinwellenstreuung der Kittel'schen Normalpräzession erfolgen. Die wegen der Kristallanisotropie mögliche Kopplung der Normalmode mit Spinwellen, deren Wellenlänge ($k \leq k_2$) etwa der Größenordnung eines Kornes entspricht und die mit dieser entartet sind, hat zur Folge, daß das Austauschfeld bei diesem Streuprozess in erster Näherung eine untergeordnete Rolle spielt. Eine Übertragung der Energie der Normalpräzession durch Streuung in Spinwellen mit mittleren k -Werten ($k_1 < k < k_2$) führt somit zu einer Anisotropieverbreiterung der Resonanzlinie.

Die theoretische Behandlung liefert nach SCHLÖMANN (76) für die Linienbreite von polykristallinen ferrimagnetischen Materialien

$$\Delta H = \frac{8 \cdot \pi \cdot \sqrt{3}}{21} \cdot \frac{H_a^2}{4 \cdot \pi \cdot M_s} \cdot G \quad (20)$$

Hierbei bedeuten $H_a = \frac{K_1}{2M_s}$ das Anisotropiefeld, K_1 die Anisotropiekonstante 1. Ordnung und G ein Integral, das von der Zahl der verfügbaren Spinwellenzustände abhängt.

Die Anisotropieverbreiterung von Resonanzlinien muß, falls dies bei Polykristallen ein wirksamer Relaxationsmechanismus sein soll, stark von der Dichte der Spinwellenzustände im mittleren k -Gebiet des Spinwellenspektrums abhängen. Diese wird in Abbildung 6 durch die schraffierte Fläche angedeutet. Man sieht, daß die Grenzen des Spinwellenspektrums für $k \rightarrow 0$

zwischen γH und $\gamma(H+4\pi M_s)^{1/2}$ liegen. Falls die Spinwellenlänge etwa mit der Probendimension vergleichbar wird, bietet das von SUHL (75) berechnete Spinwellenspektrum keine gute Näherung mehr, da die Magnetisierungsverteilung im Probeninnern nicht mehr länger als Summe ebener Wellen auffaßbar ist. Man erhält dann als Lösungen die von WALKER (78) bzw. FLETCHER, SOLT und BELL (79) berechneten und durch das Zahlen-tripel (nmr) charakterisierten magnetostatischen modes. Sie sind in Abbildung 6 als Ordinate mit angegeben. Ihre untere Grenze fällt mit der unteren Spinwellengrenze zusammen. Die obere Grenze dieser Walkermodes liegt bei $\gamma(H+2\pi M_s)$ und übertrifft, wie Abbildung 6 auch zeigt, die obere Spinwellengrenze. Die Spinwellen im Gebiet $k \approx k_1$ sind mit den Walker-modes gekoppelt, und letztere existieren nach WHITE (80) oberhalb der oberen Spinwellengrenze. Da die obere Spinwellengrenze eine Funktion der temperaturabhängigen Sättigungsmagnetisierung ist, kann durch Temperaturänderung die Verschiebung einer magnetostatischen mode (z.B. die mit der Walker'schen 110-mode identische Kittel'sche Normalpräzession) vom Innern des Spinwellenspektrums in den Bereich außerhalb der Spinwellenmannigfaltigkeit erfolgen. Im Innern der Spinwellenmannigfaltigkeit, unmittelbar am oberen Rand des Spektrums, sollte, wegen der dort vorhandenen maximalen Dichte der Spinwellenzustände, die Linienbreite ihr Maximum erreichen.

Die theoretische Voraussage der Linienbreitenänderung polykristalliner ferrimagnetischer Materialien mit der Temperatur wurde von BUFFLER (81) experimentell bestätigt und ist in Abbildung 7 gezeigt. Dies deutet darauf hin, daß bei solchen Materialien die Anisotropieverbreiterung der Resonanzlinien durch Streuung der Normalpräzession an Mikrokristallgrenzen und der da-

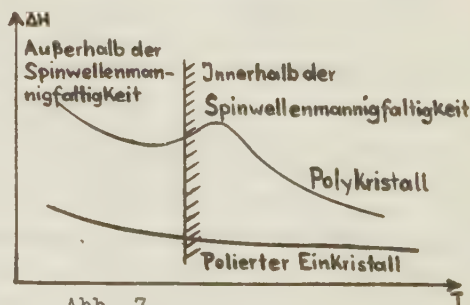


Abb. 7

Resonanzlinienbreite als Funktion der Temperatur für eine die obere Spinwellengrenze passierende magnetostatische mode

mit in Zusammenhang stehenden örtlichen Feldinhomogenitäten in Spinwellen vom mittleren k-Gebiet richtig zu sein scheint. Bei gut polierten Einkristallen tritt, abgesehen von der durch SPENCER und Mitarbeitern (82) gefundenen Spinwellenstreuung vermöge der Oberflächenrauheit, dieser Effekt nicht auf.

Falls die Sättigungsmagnetisierung M_s der Probe wesentlich größer als die durch die Kristallanisotropie erzeugte örtliche Feldinhomogenität ist und die Körner klein sind im Vergleich zur Probengröße, kann durch die weitreichenden Dipolkräfte eine Zusammenkopplung verschiedener Kristallitbereiche erfolgen. Dabei ergibt sich ebenfalls eine Streuung der homogenen Präzessionsmode in Spinwellen vom mittleren k-Gebiet. Das Quadrat der mittleren Feldschwankungen H_I^2 wird jedoch, da in diesem Bereich Austauschkräfte nicht mehr sehr zur Linien-einengung wirksam beitragen können, allein durch Dipolkräfte verringert. Dies kann nach GESCHWIND und CLOGSTON (77) zu einer sehr starken Linienverengung bei ferrimagnetischen Polykristallen führen. Für die Linienbreite gilt dann nach theoretischen Berechnungen

$$\Delta H = \left(\frac{18 \cdot \pi}{10} \right) \cdot \frac{H_I^2}{4 \cdot \pi \cdot M_s} \cdot J \quad (21)$$

Hierbei bedeutet H_I^2 das mittlere Schwankungsquadrat der Feldinhomogenität. Es kann von der Anisotropie und dem später noch zu behandelnden Porositätseinfluß herrühren. Der Gestaltsfaktor J hängt von den transversalen Entmagnetisierungsfaktoren ab und kann als Minimalwert für eine flache Scheibenform der Probe eins sein.

Die bei diesen Verhältnissen auftretende Linien-einengung durch den „Dipole-Narrowing-Effekt“ von Geschwind und Clogston ergibt z.B. bei Feldschwankungen von 50 Oersted zwischen zwei Orten im Gitter, deren Abstand klein im Vergleich zur Proben-dimension, aber groß gegenüber dem Abstand benachbarter Spins ist und Werten von $4 \cdot \pi \cdot M_s$ von 2000 Oersted 25% der zuerst gezeigten Linienbreite.

Im Fall sehr kleiner Sättigungsmagnetisierungen und hoher

Anisotropiefelder der Polykristalle ist es nach SCHLÖMANN (83) vernünftig, von einer Dipolkopplung abzusehen. Die einzelnen Körner zeigen dann voneinander unabhängig Resonanz, und die Absorption der Mikrowellenenergie ist der Zahl der Körner proportional, für die die Resonanzbedingung im Feldintervall H_0 und $H_0 + dH_0$ erfüllt ist. Theoretische Betrachtungen liefern in diesem Fall Schulterkurven als Absorptionslinien, die von SCHLÖMANN und ZEENDER (84) auch experimentell gefunden wurden.

Neben der willkürlichen Verteilung magnetischer Ionen auf B-Plätzen und den bei polykristallinem Ferritmaterial vorhandenen örtlichen Schwankungen des Anisotropiefelds, können bei Polykristallen im Innern auch freie magnetische Pole durch Poren oder Bezirke von abgeschiedenen zweiten Phasen entstehen. Letztere sind nach BLUM, ZNEIMER und ZLOTNICK (85) ebenso wie Bereiche von nichtreagiertem Material magnetisch gesehen den Poren äquivalent und erzeugen, wie diese, örtliche Entmagnetisierungsfelder. Die durch diese magnetischen Streufelder hervorgerufenen zusätzlichen Feldinhomogenitäten können ebenfalls Anlaß zu einer Spinwellenstreuung und damit zur Resonanzlinienverbreiterung sein.

SCHLÖMANN (86) gelang es durch theoretische Betrachtungen an einer kugelförmigen Ferritprobe, die in der Mitte eine als ideal rund angenommene Pore enthielt, neben dem Anteil, der zur Anisotropieverbreiterung führt, auch den Anteil des Porositätsfelds H_p abzuschätzen. Die Berechnung der Suszeptibilität einer solchen Ferritprobe, bei der dem nichtporösen Material ein statistisches Gewicht gegeben wird, lieferte ein Porositätsfeld

$$H_p = \frac{4\pi M_s}{3} \cdot P \quad (22)$$

Hierbei sei P die durch Gleichung (29) definierte Porosität.

Die Approximation der zum Porositätsfeld führenden Verteilungsfunktion durch eine Lorentzverteilung ergibt als Resultat für die Linienverbreiterung durch Porositätseinfluß

$$\Delta H_{\text{Por}} = 1,5 \cdot 4\pi \cdot M_s \cdot P = 4,5 \cdot H_p \quad (23)$$

Experimentelle Untersuchungen an ferrimagnetischen Eisen-

Yttriumgranatpolykristallen liefern, wegen des hier sehr geringen Anisotropiefeldes, nach RODRIGUE, PIPPIN, WOLF und HOGAN (87) und nach SEIDEN (88) gute Übereinstimmung mit der von Schlömann abgeleiteten Beziehung zur Linienverbreiterung und mit der durch den „Dipole-Narrowing-Effekt“ von Geschwind und Clogston gefundenen Relation.

SNIEDER (89) stellte zur Berechnung des Einflusses des Porositätsfeldes auf die Linienbreite ähnliche Betrachtungen wie Schlömann an und konnte ebenfalls einen großen Beitrag der Linienverbreiterung von Ferritpolykristallen auf den Porositätseinfluß zurückführen. Durch empirische Betrachtungen an den von Snieder gewonnenen Meßergebnissen bei Nickel-Zink-Mischferriten erhielten SMIT und WIJN (50) für das in erster Näherung mit H_p identische und von OKAMURA, TORIZUKA und KOJIMA (46) phänomenologisch eingeführte innere Feld H_i die Beziehung

$$H_i \sim 0,5 \cdot 4 \cdot \pi \cdot M_s \cdot P \quad (24)$$

b.) bei paramagnetischer Resonanz.

Zur Erklärung der Linienbreite paramagnetischer Festkörper werden im allgemeinen drei Wechselwirkungen herangezogen. Sie stehen mit den am Anfang des letzten Abschnitts besprochenen Relaxationsmechanismen in etwas modifizierter Form in Zusammenhang und sollen hier angeführt werden.

Der von WHITE (70) auf Ferrite übertragene Relaxationsmechanismus der Spin-Gitter-Wechselwirkung spielt auch bei Paramagneticis eine große Rolle. Dabei kann zwischen dem Spinsystem und dem aus diamagnetischen Ionen und den Spinträgern aufgebauten Gitter über die Spin-Bahnkopplung Energie ausgetauscht werden. Wesentlich für die Stärke der Spin-Bahnkopplung ist die energetische Lage des ersten mit einem Bahnmoment behafteten Terms über dem Grundterm und das die Termaufspaltung verursachende kristall-elektrische Feld. Je weniger dieser Term vom Grundterm entfernt ist, umso schneller kann über die Spin-Bahnkopplung ein Energieaustausch erfolgen, falls die Terme miteinander gekoppelt sind. Die Spin-Gitter-Wechsel-

wirkung wird dann entsprechend groß, und die sehr kleine Spin-Gitter-Relaxationszeit τ_g hat eine verbreiterte Absorptionslinie zur Folge.

Der Energieaustausch kann in direktem Prozeß erfolgen, da durch die thermische Bewegung der Gitterbausteine am Ort des paramagnetischen Ions Schwankungen des Kristall-elektrischen Feldes möglich sind und hierbei das Spinsystem über die Spin-Bahnkopplung ein Energiequant direkt mit einer Gitterschwingung passender Frequenz austauschen kann.

Bei höheren Temperaturen wird ferner durch Raman-Streuung ein Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und Gitterschwingungen aller Frequenzen möglich.

Außer theoretischen Ansätzen von VAN VLECK (90) sowie GRIFFITH und BAGGULEY (91) gibt es im Augenblick keine streng quantitative Theorie, die für die Spin-Gitter-Wechselwirkung nicht nur eine qualitative Erklärung ermöglicht.

Spin-Gitter-Relaxationszeiten haben bei verschiedenen Festkörpern Werte von 10^{-7} bis 10^{-10} Sekunden. Falls diese so klein werden, daß die Absorptionslinien wegen ihrer großen Linienbreite nicht gut nachweisbar sind, läßt sich durch Abkühlen das stark temperaturabhängige τ_g vergrößern, um die Linie zu finden.

Als weiterer zur Linienverbreiterung führender Relaxationsprozeß kann die Spin-Spin-Wechselwirkung der Elektronenspins benachbarter paramagnetischer Ionen im Gitter angesehen werden. Hierbei präzediert jeder kleine magnetische Dipol um die statische Feldrichtung $\mathcal{H}_0$ und läßt sich in eine statische zu $\mathcal{H}_0$ parallele Dipolkomponente und eine dazu senkrechte rotierende Komponente zerlegen. Neben dem in z-Richtung angelegten äußeren Feld wirkt somit auf die einzelnen Dipole noch zusätzlich die von Ort zu Ort verschiedene statische Feldkomponente benachbarter Spins. Die dadurch hervorgerufene Feldinhomogenität ändert sich merklich mit dem Abstand benachbarter Spins und mit dem Winkel Θ_{ij} zwischen angelegtem äußeren Feld und dem Abstand r_{ij} zwischen Ion i und dem Nachbarion j des Gitters. Der rotierende Anteil der Dipol-Dipolkraft kann bei passender Larmorfrequenz mit präzedierenden Nachbardipolen in

Wechselwirkung treten und diese zum Umklappen bringen. Beide nahezu temperaturunabhängigen Effekte bewirken eine Linienverbreiterung, wobei ersterer eine leichte Inhomogenität des statischen Felds, letzterer die Lebensdauerverkürzung des Energiezustands zur Folge hat.

Die Theorie der Spin-Spin-Relaxation nach VAN VLECK (92) ergibt für das Quadrat der Linienbreite, die durch reine Dipol-Dipolwechselwirkung entsteht

$$(\Delta H)^2 = \frac{3}{4} \cdot S(S+1) \cdot g_B^2 \mu_B^2 \cdot \sum_j \left(\frac{1 - 3 \cdot \cos^2 \Theta_{ij}}{r_{ij}^3} \right)^2 \quad (25)$$

Eine Verminderung der Dipol-Dipolwechselwirkung ist durch Vergrößerung der Abstände paramagnetischer Dipole möglich. Dies geschieht durch die Herstellung eines isomorphen Mischkristalls, wobei ein Teil paramagnetischer Ionen durch diamagnetische Partner im Gitter ersetzt werden.

Der dritte für die Linienbreitendeutung wichtige Effekt beruht auf der Austauschwechselwirkung benachbarter Ionen. Er hat bei gleichen Ionen Linienbreiten zur Folge, die merklich kleiner als die durch Spin-Spin-Wechselwirkung resultierenden sind. Außer diesem „exchange-narrowing-effect“, kann bei Austauschwechselwirkung zwischen verschiedenen Ionen, z. B. beim $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, eine Linienverbreiterung erfolgen. Gleiche Ionen liegen in diesem Fall dann vor, wenn sich in der Elementarzelle nur Ionen befinden, deren Kristallfeldachsen parallel liegen. Andernfalls handelt es sich um verschiedene Ionen.

C.) Experimenteller Teil.

a.) Herstellung, Struktur- und Porositätsbestimmung der Spinellproben.

Die zu messenden Spinellproben Zink-, Cadmium-, Kobalt- und Nickelferrit, sowie Zink- und Cadmiumchromit entstehen durch Zusammenlagerung der entsprechenden Oxyde oder Carbonate Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und ZnO , CdCO_3 , NiO und CoO .

Nach BEVAN, SHELTON und ANDERSON-(14) wurde Chrom (III)-oxyd Cr_2O_3 als dunkelgrünes Pulver durch vierstündiges Glühen von p.a. Chrom(VI)-oxyd CrO_3 von Merck im Simon-Müllerofen bei 850°C in unglasierten Porzellantiegeln gewonnen. Kobalt(II)-oxyd CoO und Nickel(II)-oxyd NiO erhält man nach BRAUER (93) aus Kobalt (II)-nitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ Riedel de Haen und Nickel(II)-nitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ chemisch rein, krist. und kobaltfrei, Riedel de Haen durch dreistündiges Erhitzen in unglasierten Porzellanschiffchen bei 1050°C in einem Silitstabofen. Nach LE BLANC und MOEBIUS (94) bzw. LE BLANC und SACHSE (95) sind oberhalb 950°C nur die zweiwertigen Oxydationsstufen von Kobalt bzw. Nickel stabil. Um beim Abkühlen des Kobalt(II)-bzw. Nickel(II)-oxyds eine Oxydation des Kobalt- oder Nickeliions in die dreiwertige Stufe zu verhindern, wurde Argon als Schutzgas verwendet. Die anderen Ausgangsstoffe waren

ZnO p.a. von Merck

Fe_2O_3 p.a. nach Brandt von Riedel de Haen

CdCO_3 p.a. von Kahlbaum

Die gut getrockneten Oxyde wurden im stöchiometrischen Mengenverhältnis auf $\pm 0,1$ mg genau eingewogen und sodann in einer Achatkugelmühle mehrere Tage gut durchgemischt und zerrieben.

Alle Proben zu elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchungen waren gesinterte, zylindrische Preßkörper. Aus diesem Grund schien es vorteilhaft, die noch nicht zum Spinell umgesetzten Gemenge auf einer Handpresse mittels Stahlmatrizen zu Stäbchen von etwa 12 - 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser zu formen. Die Anwendung eines in der Industrie häufig verwendeten Binders war nicht notwendig.

Die Festkörperreaktion von Zink- und Cadmiumchromit erfolgte nach Angaben von FISCHBECK und EINECKE (96) bei etwa 1050°C und einer Sinterzeit von 24 Stunden bei normaler Atmosphäre. Zur Bildung von Kobalt- und Nickelferrit waren, nach Hinweisen von KING (97), die gleichen Bedingungen anwendbar. KITTEL und HÜTTIG (98), welche die Ferritbildung bei verschiedenen Temperaturen und die Eigenschaften der Endprodukte als Funktion der Herstellungsbedingungen untersuchten, konnten

zeigen, daß die Spinellbildung bereits oberhalb 750°C einsetzt. Obwohl zur Herstellung von völlig normalem Zinkferrit und wegen der Gefahr des Verdampfens des leichter flüchtigen Zinkoxyds eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur wünschenswert war, führte nur die Herstellungsmethode unter den oben angegebenen Bedingungen zum Erfolg. Bei Cadmiumferrit wurde analog vorgegangen. Infolge der höheren Sintertemperatur von 1050°C muß im Fall des Zinkferrits nach BERTAUT (28) auf eine nicht völlig normale Struktur geschlossen werden, die auch einen Bruchteil Zn^{2+} -Ionen auf B-Plätzen zuläßt. Bei den Chromiten, sowie Nickel- und Kobaltferrit scheint die Kationenverteilung nicht von verschiedenen hohen Sintertemperaturen beeinflußt zu werden.

Die leicht zerbrechlichen, zylindrischen Preßkörper wurden unter den angegebenen Herstellungsbedingungen in unglasierten Porzellanschiffchen geglüht. Zur Vermeidung des Festsinterns war deren Boden mit Pulver der jeweils entsprechenden Spinelle bedeckt. Genaue Angaben über Temperaturkonstanz und Temperaturregelung des verwendeten Silitstabofens sind an anderer Stelle gemacht (99). Die Abkühlung der Proben erfolgte langsam, um ein Einfrieren des bei hohen Temperaturen in Richtung auf eine regellose Kationenverteilung verschobenen Gleichgewichts nach Möglichkeit zu verhindern.

Der Nachweis der Spinellstruktur aller Proben geschah durch Röntgenanalyse an Hand von Debye-Scherrer-Diagrammen. Die Aufnahmen wurden von den Pulvern der jeweils gesinterten Preßkörper bei Belichtungsdauern von vier Stunden mit $\text{Fe}_{K\alpha}$ -Strahlung im Fall der Ferrite, und mit $\text{Cr}_{K\alpha}$ -Strahlung für die Chromspinelle gemacht. Zur Vermeidung von β -Linien war das Filtern der verwendeten Strahlung notwendig. Bei der Indizierung ergaben sich, gemäß dem kubisch flächenzentrierten Gitter, von allen Spinellproben Netzebenen, die entweder nur gerade oder ungerade Miller'sche Indizes aufwiesen. Die errechneten Mittelwerte $\bar{a}$ der Gitterkonstanten aller Proben aus den schärfsten Reflexen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie stimmen mit den von Wyckoff (100) angegebenen Werten sehr gut überein. Es ist jedoch wichtig zu wissen, daß der Nachweis von Spinellstrukturen

durch Debye-Scherrer-Röntgendiagramme nur auf einige Prozent genau möglich ist. Verunreinigungen unter 3% oder gar Fehlorderungsgrade mit extrem geringen Ausmaßen sind mit diesem Verfahren nicht nachweisbar.

Die Röntgendichten $d^{R\ddot{o}}$ berechnen sich nach der Beziehung

$$d^{R\ddot{o}} = \frac{n \cdot M}{N_L \cdot \bar{a}^3} \quad (26)$$

Hierbei bedeuten:

n = Zahl der Mole pro N_L = Loschmidt'sche Zahl

Elementarzelle $\bar{a}$ = Mittelwert der Gitterkonstante

M = Molekulargewicht

In Tabelle 1 sind die Röntgendichten für die zu untersuchen- den Spinelle angegeben. Sie stimmen nach SMIT und WIJN (101) mit den bei Ferriten und Chromiten bekannten Werten 5-6 (g.cm^3) gut überein.

Zur physikalischen Deutung der aus Leitfähigkeits- und Mikro- wellenuntersuchungen gewonnenen Meßergebnisse ist es bei poly- kristallinen Materialien von Vorteil, Angaben über die wahren Dichten d^W und die daraus in Verbindung mit der Röntgendichte berechenbaren Porositäten zu besitzen. Von Zinkferrit, Zink- und Cadmiumchromit wurden zu diesem Zweck die wahren Dichten auf zwei voneinander unabhängige Arten ermittelt. Bei der ersten Methode ließen sich die wahren Dichten durch Wägung und Volumen- bestimmung der zylindrischen Meßproben aus der einfachen Be- ziehung

$$d^W = \frac{m_{Pr}}{\frac{d^2 l}{4}} \quad (27)$$

Durchmesser d und Längen l der Proben wurden mit Hilfe einer Schub- lehre auf $\pm 0,1$ mm genau gemessen, und die Massen der Proben m_{Pr} erhielt man durch Wägung mit einer Analysenwaage auf $\pm 0,1$ mg.

Die zweite Methode zur Bestimmung der wahren Dichte erfolgte mit einem Pyknometer durch Wägung. Zu diesem Zweck mußten die zylindrischen Proben mit einer einige μ dicken Styroflexfolie umgeben werden, um ein Eindringen der Pyknometerflüssigkeit

in die Poren des polykristallinen Materials zu verhindern. Der dadurch auftretende Meßfehler betrug höchstens 4%. Als Pyknometerflüssigkeit verwendeten wir luftfreies destilliertes Wasser. Die wahre Dichte der Proben errechnet sich pyknometrisch aus der Formel

$$d^W = \frac{m_{Pr}}{m_2 + m_{Pr} + m_3} \quad (28)$$

und die daraus ermittelbare Porosität folgt nach

$$P = 1 - \frac{d^W}{d_{R\bar{O}}} \quad (29)$$

Hierbei bedeuten:

m_{Pr} = Masse der Probe ohne Styroflexfolie

m_2 = Masse des mit Wasser voll gefüllten Pyknometers

m_3 = Masse des mit der Probe und mit destilliertem Wasser voll gefüllten Pyknometers vermindert um die Masse der Styroflexfolie.

Die durch die beiden Meßmethoden unabhängig voneinander erhaltenen wahren Dichten und die daraus errechneten Porositäten sind in Tabelle 1 aufgeführt und zeigen bis auf $\pm 3\%$ gute Übereinstimmung. Ganz allgemein sind Porositätsgrade von polykristallinen Spinellproben sehr stark von der angewandten Sintertemperatur und Sinterzeit abhängig und nehmen mit zunehmender Temperatur stark ab. Da die Spinelle bei verhältnismäßig niedriger Sintertemperatur von 1050°C hergestellt wurden, sind Porositätsgrade von 55% für unsere polykristallinen Materialien nicht überraschend.

Zur elektrischen Leitfähigkeitsuntersuchung war es notwendig, die zylindrischen Meßproben an zwei Stellen in wohldefinier-tem Abstand einzukerben. In diese Rillen wurden als Spannungsabgriffssonden dienende Platinschlingen gelegt. Eine bessere Kontaktierung der planpolierten Probenstirnflächen mit Leitsilber oder Graphit brauchte nicht durchgeführt werden.

Für Elektronenresonanzuntersuchungen wurden von Zylinderbruchstücken des Zink-, Cadmium-, Nickel- und Kobaltferrits, sowie Zink- und Cadmiumchromits kleine Kügelchen nach einem von BOND (102) angegebenen Verfahren hergestellt. Der Durchmesser der

Probe	Gitterkonstante a [Å]	Röntgendichte $d_{Rö}$ [g.cm ⁻³]	Wahre Dichte d^w [g.cm ⁻³]		Porosität p [%]	
			geometrisch	pyknometrisch	geometrisch	pyknometrisch
ZnCr ₂ O ₄	8,29 ₆	5,43 ₀	2,42	2,25	55,4	58,5
CdCr ₂ O ₄	8,56 ₂	5,93 ₆	2,59	2,42	56	59
ZnFe ₂ O ₄	8,41 ₀	5,38 ₅	2,86	2,58	48	52
CdFe ₂ O ₄	8,66 ₇	5,87 ₉				
NiFe ₂ O ₄	8,34	5,38				
CoFe ₂ O ₄	8,35 ₈	5,34 ₀				

150

Tabelle 1:

Eigenschaften von Spinellen bei Zimmertemperatur

Kügelchen aus dem auch für Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Material betrug etwa 0,3 - 0,4 mm, um die schon von BELJERS und POLDER (104) bzw. YAGER und Mitarbeitern (103) gefundene und zunächst physikalisch nicht erklärbare Abhängigkeit des effektiven g -Faktors vom Kugeldurchmesser auszuschalten. Auf Kugeldurchmesser $\approx 0,5$ mm ist zu achten, da nach MERCEREAU (105), insbesondere für die bei uns in der 110-mode durchgeführten ferrimagnetischen Resonanzmessungen, durch Ausbreitungseffekte Änderungen der Resonanzfeldstärken auftreten. Diese sind dem Quadrat der Kugelradien proportional und verfälschen, wie WHITE (80) gezeigt hat, bei zu großen Kugeldurchmessern die gewonnenen effektiven g -Faktorwerte.

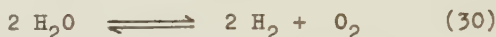
An je einem Kügelchen der sechs verschiedenen Spinellarten wurde nach fünfstündigem Tempern bei 610°C und 10^{-2} Torr Sauerstoff von 349 Torr adsorbiert. Alle Kügelchen befanden sich in einem unglasierten Porzellanschiffchen, das in einem an die Hochvakuumapparatur angeschlossenen und in einem Röhrenofen gelagerten Quarzrohr enthalten war. Die Einwirkungszeit des Sauerstoffs auf die Kügelchen bei 610°C betrug einige Stunden. Anschließend wurden die Proben möglichst rasch abgekühlt, um den durch die Sauerstoffadsorption gewonnenen Fehlordnungsgrad in der Oberflächenschicht der Kügelchen nach Möglichkeit einzufrieren.

Auf die Oberfläche von sechs weiteren Kügelchen der Chromite und Ferrite ließen wir nach der schon bei der Sauerstoffadsorption beschriebenen Vorbehandlung ein $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisch einwirken. Dessen Sauerstoffpartialdruck betrug, wie Berechnungen über Puffergemische im nächsten Abschnitt zeigen, bei 610°C etwa $P_{\text{O}_2} = 3,4 \cdot 10^{-22}$ Torr. Die Zeit des Einwirkens auf die leicht angeduzierten Probenoberflächen dauerte 6 Minuten. Anschließend wurde das Puffergemisch abgepumpt, und die Probenabkühlung erfolgte wegen des schon oben erwähnten Grundes möglichst schnell.

b.) Herstellung und Sauerstoffpartialdruckberechnung des $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisches.

Zur Herstellung des $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisches leiteten wir aus einer Wasserstoffbombe entnommenen reinen Elektrolytwasserstoff

bei 17°C durch zwei mit destilliertem Wasser gefüllte und hintereinandergeschaltete Waschflaschen in einen Gaskolben GK₂ der in Abbildung 10 gezeigten Hochvakuumapparatur. Auf sehr langsames Durchleiten wurde besonders geachtet, um eine vollständige Sättigung des Wasserstoffs mit Wasserdampf zu gewährleisten. Der am Manometer M abgelesene Gesamtdruck P_{Ges} betrug 50 Torr. Für das H₂/H₂O-Gleichgewicht



gilt bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_p \quad (31)$$

wobei sich p_{H_2} aus der Beziehung $p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{O}_2} = p_{\text{Ges}}$ berechnet.

Hierbei bedeuten:

p_{H_2} = Partialdruck des H₂ K_p = Gleichgewichtskonstante
 p_{O_2} = " " des O₂ bei konstantem Druck
 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ = " " des H₂O bei 290°K

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei konstantem Volumen von der absoluten Temperatur T ist für das H₂/H₂O-Gleichgewicht nach SIEGEL (106) und nach LUTZ (107) durch eine Näherungsformel gegeben zu

$$\log K_c = - \frac{24900}{T} + 1,335 \cdot \log T - 9,65 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1,37 \cdot 10^{-7} T^2 - 6,65 \cdot 10^{-11} T^3 + 1,907 \cdot 10^{-18} T^5 - 1,08 \quad (32)$$

Ferner gilt die Beziehung

$$K_p = K_c \cdot (0,0821 T)^n \quad (33)$$

Hierbei ist n die Molzahländerung der Gleichgewichtsreaktion. Man findet in Tabellen für den Partialdruck des H_2O bei $290^\circ K$ den Wert $p_{H_2O}^{290^\circ K} = 14,53$ Torr. Somit folgt, wegen $p_{O_2} \ll p_{H_2} + p_{H_2}$ für

$$p_{H_2} = p_{Ges} - p_{H_2O} = 50 - 14,53 = 35,47 \text{ Torr}$$

Die bei Leitfähigkeitsuntersuchungen zur leichten Anreduktion der Halbleiteroberflächen durchgeführten Versuche erfolgten für Zinkchromit bei $975^\circ K$ und für Zinkferrit bei $984^\circ K$. Für diese beiden Temperaturen und für die zur Herstellung der mit dem H_2/H_2O -Puffergemisch behandelten Mikrowellenmeßproben angewandte Temperatur von $883^\circ K$ folgt aus (32) und (33) als Gleichgewichtskonstanten bei konstantem Druck und nach dem Einsetzen der entsprechenden Werte in das Massenwirkungsgesetz (31) für die Sauerstoffpartialdrucke

$$p_{O_2}^{975^\circ K} = 2,98 \cdot 10^{-20} \text{ Atm} = 2,3 \cdot 10^{-17} \text{ Torr}$$

$$p_{O_2}^{984^\circ K} = 5,24 \cdot 10^{-20} \text{ Atm} = 3,98 \cdot 10^{-17} \text{ Torr}$$

$$p_{O_2}^{883^\circ K} = 5,2 \cdot 10^{-25} \text{ Atm} = 3,4 \cdot 10^{-22} \text{ Torr}$$

Solche extrem niederen Sauerstoffpartialdrucke lassen sich mit Hilfe von Nadelventilen nicht mehr einstellen, sind jedoch bei der Untersuchung von Oberflächeneffekten oxydischer Halbleiter von Nutzen.

c.) Die Mikrowellenmeßanordnung.

Zur Messung der effektiven g -Faktoren und Linienbreiten unserer ferri- und paramagnetischen Spinellproben, diente eine schon von VOITLÄNDER und SCHIMITSCHEK (108) gebaute und zu paramagnetischen Resonanzuntersuchungen verwendete Apparatur. Technische Daten und Einzelheiten, sowie Angaben über das Auflösungsvermögen des Mikrowellenspektrometers sind dort genau beschrieben. Wir wollen uns bei der Beschreibung der

von uns verwendeten Meßanordnung auf das Wesentlichste beschränken. Sie ist in Abbildung 8 im Blockschaltbild aufgezeichnet.

Als monochromatische Strahlungsquellen dienen für Messungen im X-Band ($\lambda = 3,2$ cm) ein Reflexklystron vom Typ 2 K 25, für solche im K-Band ($\lambda = 1,25$ cm) eines vom Typ 2 K 50. Zur Verminderung von Frequenzschwankungen waren die Klystrons thermostatisiert. Die Heizung erfolgte mit Batterien, und die Betriebsspannungen stammen aus einem gut stabilisierten Netzgerät. Die Meßleitung enthielt einen Ferritisolator, ein Dämpfungsglied, einen Impedanztransformator und als Detektor eine möglichst rauscharme HF-Diode. Vor der Kristalldiode befand sich ein rechteckiger Hohlraumresonator, der in der H_{101} -Wellenform schwingt und mit einem Kurzschlußschieber versehen ist.

Die Meßproben befanden sich in kleinen, mit Schaumgummi ausgepolsterten Plexiglashütchen, die auf den Vorderteil der Messinghülse des Kühlfingers aufgesetzt werden konnten. Letzterer diente zur Einführung der Proben in den Resonanzraum.

Zum Empfang wurde die in der Literatur unter dem Namen „Lock in Verfahren“ bekannte Anordnung gewählt. Das vom Kristalldetektor kommende Absorptionssignal geht auf einen für die Modulationsfrequenz von 28 Hz abgestimmten Selektivverstärker mit einer Bandbreite von 2 Hz und sehr hohem Verstärkungsfaktor. Die Derivierte der Absorptionskurve ließ sich sowohl am Oszillographen verfolgen, als auch mit Hilfe eines dem Selektivverstärker nachgeschalteten Phasendetektors am Multiflexgalvanometer aufnehmen.

Das elektronisch stabilisierte statische Magnetfeld ist im Bereich von 100-5000 Oersted für X-Band- und 300-9000 Oersted für K-Bandmessungen variierbar. Es wird durch zwei Helmholtzspulen mit einem Wechselfeld von 28 Hz moduliert, und die Modulationsamplitude ist regelbar. Der den Modulationsstrom liefernde Kraftverstärker wird von einem 28 Hz-Oszillator gesteuert, der gleichzeitig über einen Phasenschieber das Referenz-

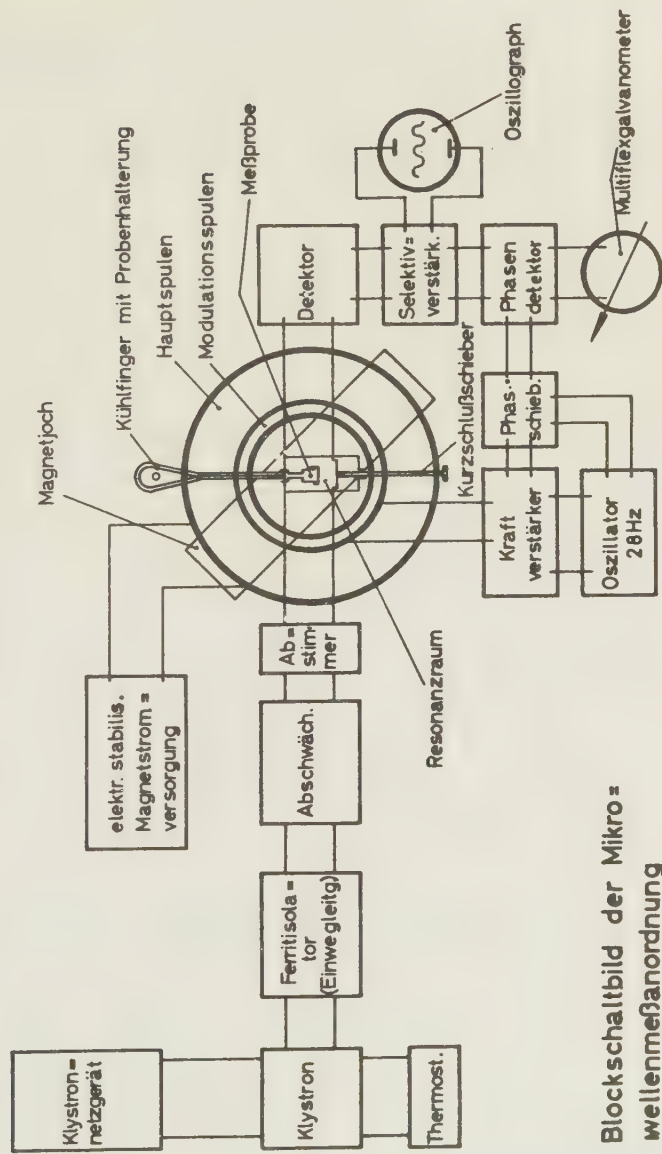


Abb. 8 Blockschaltbild der Mikro-
wellenmeßanordnung

signal für den Phasendetektor abgibt.

d.) Versuchsdurchführung bei Resonanzmessungen.

Alle Untersuchungen zur ferri- und paramagnetischen Resonanz wurden bei Zimmertemperatur mit konstanter Klystronfrequenz ν_K und variiertem statischen Magnetfeld H_0 durchgeführt.

Die in den Resonanzraum eingeführte Probe befand sich in der Mitte des Durchgangsresonators. Sie war genügend weit von den Wänden des Resonanzraums entfernt. Meßfehler der effektiven g -Faktoren, die nach SPENCER und LE CRAW (109) bzw. SAUNDERS (110) durch eine Störung des inneren, homogenen HF-Feldes entstehen können, wenn die Probe in Wandnähe gelagert ist, sind daher auszuschließen. Bei den von uns in λ -Resonanz ausgeführten Untersuchungen war gewährleistet, daß sich die Probe im homogenen HF-magnetischen Feld befand und von diesem vollkommen durchsetzt wurde. Aus diesen Tatsachen und dem Auftreten keiner weiteren Resonanzlinien außer der zur Hauptresonanz gehörenden Linie läßt sich auf eine Einheitspräzession aller Spins in der Walker'schen 110-Normalmode schließen. Für die von uns ausgeführten Messungen ist ausnahmslos derselbe Resonanzraum mit einem konstanten Koppelloch verwendet worden. Geringe Meßfehler von effektiven g -Faktoren, die nach SNIEDER (89) wegen der Abhängigkeit vom Durchmesser des Koppelochs des Resonanzraums auftreten sollen, wurden bei unseren Untersuchungen nicht berücksichtigt.

Nach einer gewissen Einlaufzeit des Klystrons wurde vor jeder Messung, nach dem Einbringen der Probe in den Resonanzraum, die Leitung maximal angepaßt und auf Resonanz abgestimmt. Dies geschah mit Hilfe der vorgesehenen Stifte und Kurzschlußschieber, die entsprechende Blindwiderstände in die Leitung transformieren. Die von den elektrischen Feldlinien der H_{10} -Welle induzierte Spannung wird mittels einer Kristalldiode gleichgerichtet, und der an einem Mikroamperemeter ablesbare Stromausschlag war bei maximal angepaßter Leitung ein Minimum. Fehlanpassung der Leitung hat eine Verzerrung der Absorptionskurve zur Folge.

Anschließend wurde bei geeigneter Wahl der Modulationsamplitude und Verstärkerstufe des Selektivverstärkers am Multiflexgalvanometer die Derivierte der Absorptionskurve aufgenommen, und die Galvanometerausschläge A konnten als Funktion der magnetischen Feldstärke H_0 aufgezeichnet werden. Bei jeder Messung erfolgte eine mehrmalige Kontrolle des Nullpunkts des Multiflexgalvanometers. Das Magnetfeld ließ sich zur Aufnahme der Linie mit einem Widerstand grob und einem Präzisionspotentiometer fein regulieren. Die genaue Ausmessung der magnetischen Feldstärke, die zum Nulldurchgang der Derivierten gehört und die Berechnung des effektiven g-Faktors zuläßt, erfolgte mittels Protonenresonanz. Als Standardsubstanz verwendeten wir bei jeder Messung das unter dem Namen Goldschmidt-Radikal bekannte Diphenylpicrylhydrazyl, dessen g-Faktor aus der Literatur sehr genau bekannt ist (112).

Die Extrema der Derivierten lieferten die Linienbreite der Absorptionslinie. Da jedoch bei polykristallinen Materialien die Linien meist sehr breit und die Extrema nicht genügend scharf sind, war es nur bei einigen Substanzen sinnvoll, die Linienbreite mittels Protonenresonanz zu bestimmen. In allen anderen Fällen wurde vorher durch Protonenresonanzmessung eine Eichkurve aufgenommen, und der Magnetspaltabstand blieb nach dieser Eichmessung für alle Untersuchungen konstant. Die Eichkurve zeigt die mit einem kommerziellen Frequenzmesser bestimmte Protonenresonanzfrequenz ν_{Prot} als lineare Funktion des Magnetstroms I_M , und ist in Abbildung 9 dargestellt. An Hand der Eichkurve konnten aus den zu den jeweiligen Extremwerten gehörenden I_M -Werten die Linienbreiten ermittelt werden. Die den I_M -Werten entsprechenden Werte der Protonenresonanzfrequenz ν_{Prot} stehen mit der magnetischen Feldstärke H_0 in Beziehung gemäß

$$H_0 = 234,89 \cdot 10^{-6} \cdot \nu_{\text{Prot}} \quad (34)$$

Hierbei wird ν_{Prot} in Hz und H_0 in Oersted angegeben.

e.) Beschreibung der Leitfähigkeitsapparatur.

Die experimentelle Anordnung zu Leitfähigkeitsuntersuchungen

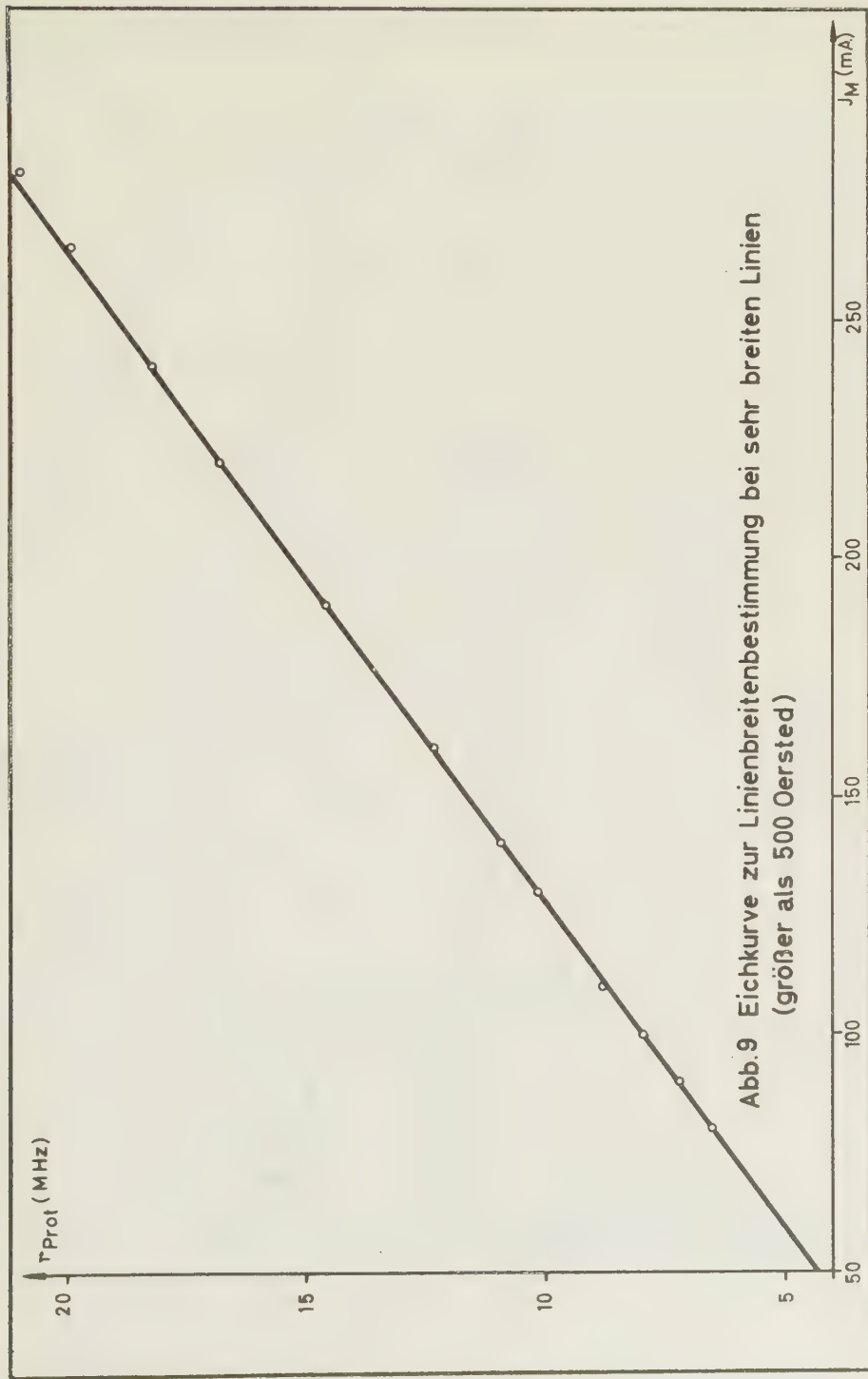


Abb.9 Eichkurve zur Linienbreitenbestimmung bei sehr breiten Linien
(größer als 500 Oersted)

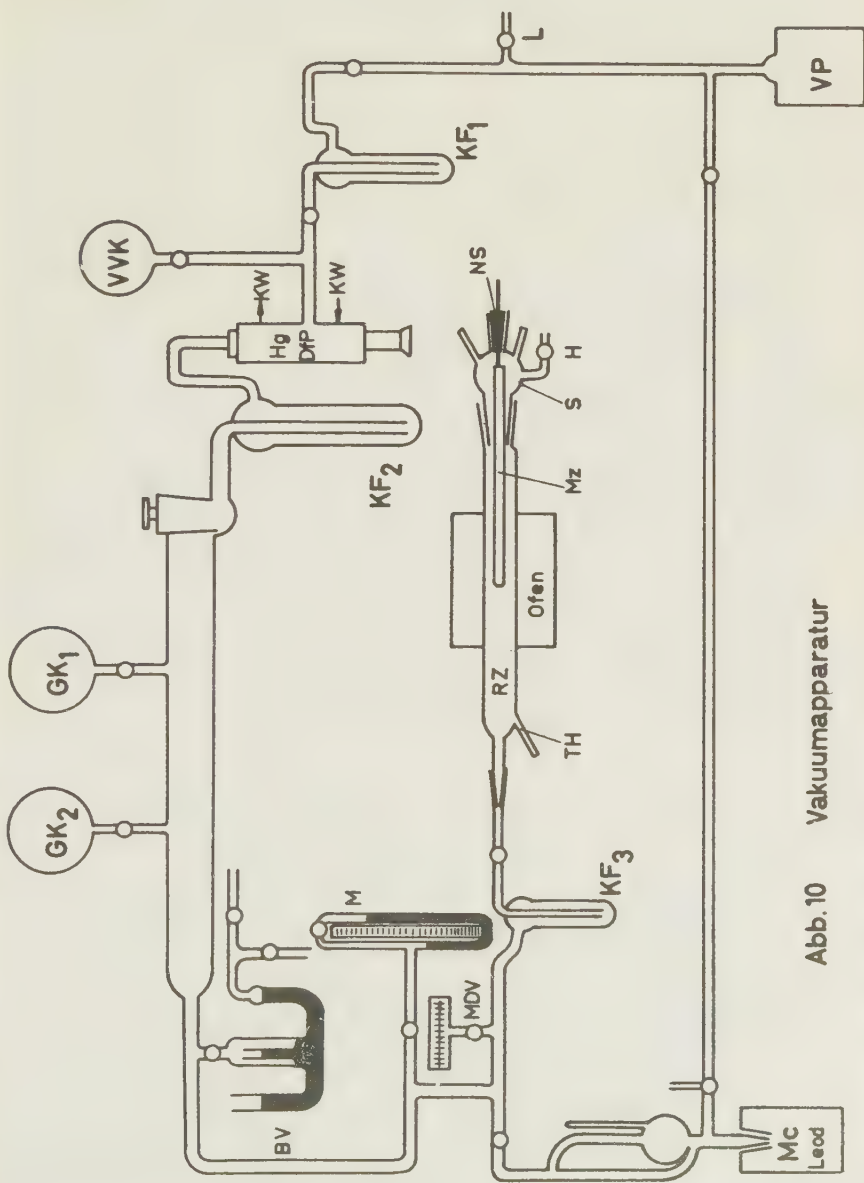


Abb. 10 Vakuuapparat

an oxydischen Spinellhalbleitern bestand im wesentlichen aus der Hochvakuumapparatur, der eigentlichen Meßzelle und der elektrischen Meßanordnung. Sie wurde an anderer Stelle (99) eingehend beschrieben und soll hier nur in groben Zügen erörtert werden.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks der den Halbleiter umgebenden Gasphase war die in Abbildung 10 gezeigte Hochvakuumapparatur notwendig. Sie enthielt das aus Ölpumpe VP, dreistufiger Quecksilberdiffusionspumpe HgDfP, Vorvakuumkolben VVK und den Kühlfallen KF_1 und KF_2 sich zusammensetzende Pumpaggregat. Ein Bullerventil BV diente zur Auffüllung der in den Gaskolben GK_1 und GK_2 gespeicherten Fremdgase. Zur Druckmessung in den einzelnen Druckbereichen zwischen 10^{-4} - 700 Torr wurden ein Mc-Leod Manometer, ein Molekulardruckvakuummeter MDV oder ein Quecksilbermanometer M verwendet. Der die Meßzelle enthaltende Rezipient RZ war ein in einem elektrisch geheizten Röhrenofen untergebrachtes Quarzrohr, das durch eine Kühlfalle KF_3 vom Übertritt von Quecksilberdämpfen geschützt war. Mit einem durch die Kapillare TH in das Quarzrohr eingeführten und geeichten Platin-Platinrhodiumthermoelement konnte mittels einer Kompensationschaltung die genaue Meßtemperatur in unmittelbarer Probenähe ermittelt werden.

Die in der Meßzelle enthaltene und mit Spannungsabgriffsonden aus Platindrähten versehene Halbleiterprobe befand sich zwischen an die planpolierten Probenendflächen angepreßten Platinblechen. Die Stromleitung erfolgte teils über gut leitende Messingteile, teils über dünne Platindrähte.

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit durch Ermittlung des Spannungsabfalls längs der Probe diente das in der Industrie unter dem Namen Vierpunktmethode bekannte Spannungsabgriffsverfahren. Die elektrische Meßanordnung ist in Abbildung 11 gezeigt. Im Stromkreis M liefert eine Pertrixanodenbatterie mit wählbaren Spannungen U_A die Gleichspannung. Mit dem Schiebewiderstand R_S und einem stromempfindlichen

Galvanometer A_1 konnte die konstant zu haltene Stromstärke i von 1 mA einreguliert werden. Der Strom durchfloß ferner den Halbleiterwiderstand R_H und den in Reihe geschalteten Präzisionsrheostaten R_p . Für die an den beiden Widerständen auftretenden Spannungsabfälle U_H bzw. U_p gilt, falls während einer Messung die einregulierte Stromstärke i konstant bleibt:

$$U_H = i R_H \quad (35) \quad \text{und} \quad U_p = i R_p \quad (36)$$

Der zu messende Halbleiterwiderstand R_H folgt dann aus (35) und (36) durch die Beziehung

$$R_H = R_p \frac{U_H}{U_p} \quad (37)$$

Die Messung der Spannungsabfälle U_H und U_p geschah mit Hilfe eines Feussner Brooks-Kompensators K in den Schaltstellungen S_3 und S_2 bzw. S_1 der thermokraftfreien H_g -Schalter T_1 und T_2 nach der Poggendorf'schen Kompensationsmethode. Als Nullinstrument verwendeten wir ein Spiegelgalvanometer G mit sehr hoher Stromempfindlichkeit und einem geeigneten aperiodischen Grenzwiderstand.

Die Regelung der Temperatur des Röhrenofens erfolgte über einen Temperaturregler, und die Heizstromstärke ließ sich mit einem Regeltrafo einstellen. Genauere Angaben sind an anderer Stelle gemacht (99).

f.) Versuchsdurchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

1. bei jeweils konstanter Temperatur und in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von Zinkferrit, Zink- und Cadmiumchromit als Funktion der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks der den Halbleiter umgebenden Gasphase wurde zwischen 400-800°C und bei Druckvariationen von 600 - 10⁻² Torr untersucht. Während der Variation der Partialdrucke war bei allen Meßreihen die isotherme Arbeitsweise vorteilhaft.

Vor dem Einbau der zu messenden Probe erfolgte zur Berechnung ihrer Widerstandskapazität das Abmessen von Sondenabstand l und Durchmesser d . Nach dem Aufheizen des Röhrenofens setzte

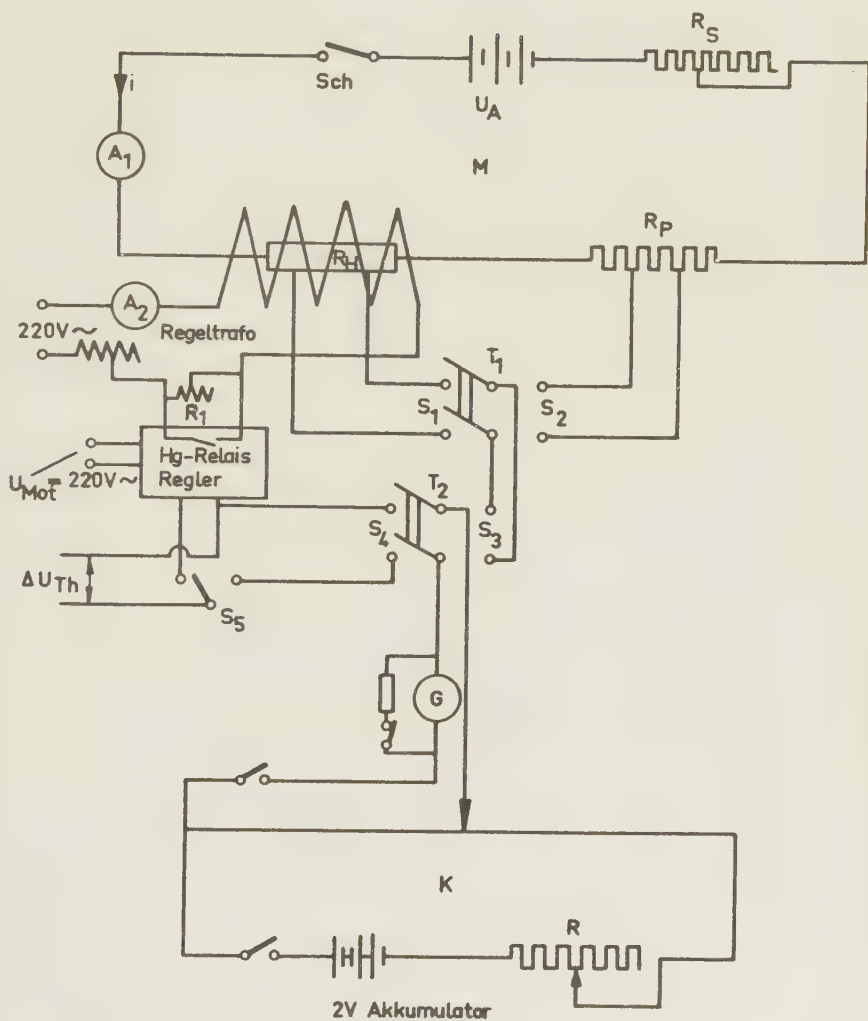


Abb.11

Schaltbild zur elektr. Meßanordnung

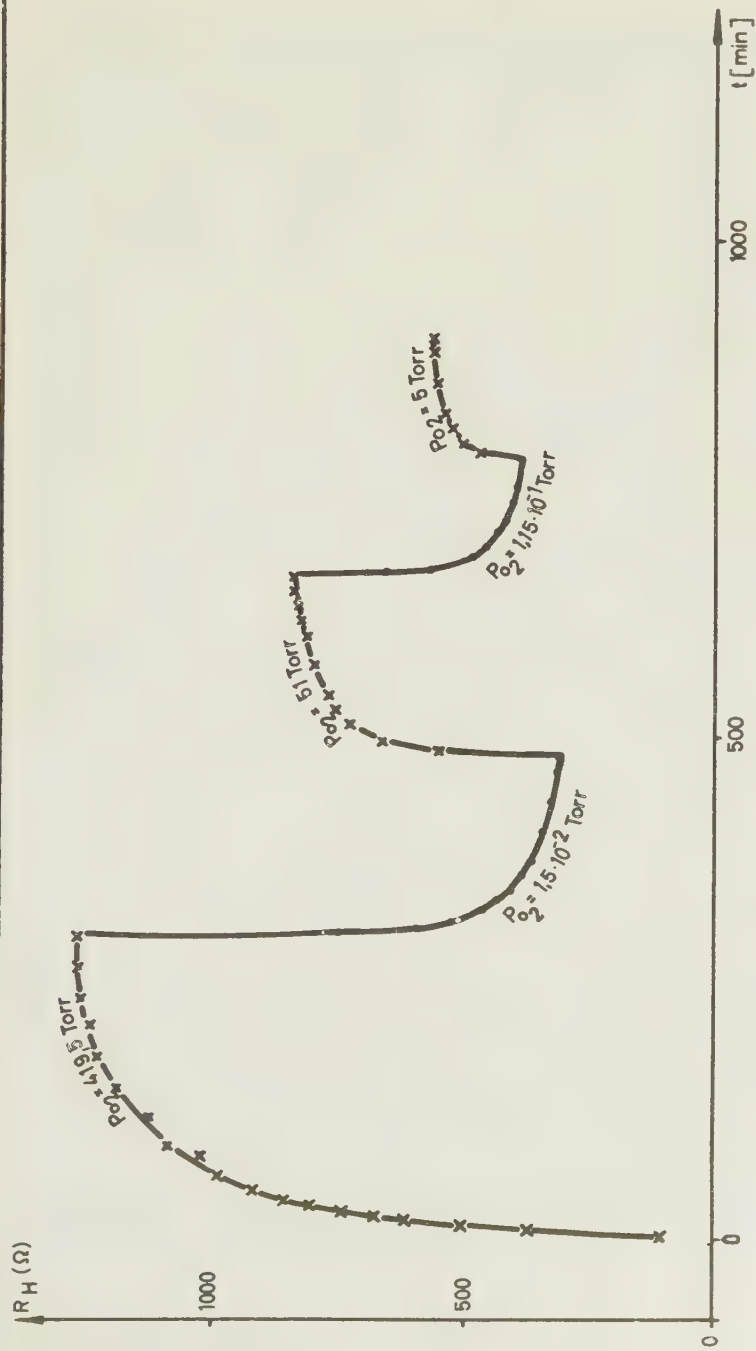


Abb. 28 Änderung des elektrischen Widerstandes durch Variation des Sauerstoffpartialdruckes bei 590°C an Zinkferrit

bei etwa 300°C eine merkliche Stromleitung ein. Zusätzliche ~~den~~ Spannungsabfall der Meßprobe verfälschende Thermospannungen konnten bei öfterem Umpolen nicht festgestellt werden, da die Widerstandsmeßwerte jeweils auf $\pm 0,2\%$ übereinstimmten.

Um saubere Probenoberflächen zu erhalten und die an der Innenwand des Quarzrohrs adsorbierten Wasserhäute zu entfernen, wurde das die Probe enthaltene Rohr auf höhere Temperatur und ein Vakuum von besser als 10^{-4} Torr gebracht. Zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts befand sich die Probe vor der Aufnahme jeder Meßreihe etwa 3-4 Stunden auf der regelbaren Meßtemperatur. Anschließend erfolgten die Variationen der Sauerstoffpartialdrucke und die Messung der ihnen entsprechenden Widerstandsänderungen. Zur Ausschaltung von sich in einem Gang äußernden systematischen Meßfehlern wurden nicht nach monoton steigenden oder fallenden, sondern nach abwechselnd hohen und kleinen Drucken Änderungen vorgenommen.

Bei dem untersuchten Leitfähigkeitsverhalten des Zinkferrits trat dabei die für den Verlauf der Messungen lästige Erscheinung auf, daß die bei Partialdruckänderungen zu messenden Widerstandswerte eine Zeitabhängigkeit über mehrere Stunden zeigten. Nach der Bestimmung von Anfangsvakuum, Meßtemperatur und Anfangswiderstand wurden bei Zugabe einer bestimmten Menge Sauerstoff die Widerstandsänderungen zuerst in kurzen, später in Zeitintervallen von 15 bzw. 20 Minuten etwa 3-6 Stunden lang gemessen. Sobald die relativen Widerstandsänderungen für die einzelnen Zeitintervalle genügend klein waren, unterbrachen wir die Messung und pumpten zur Druckeinstellung von $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr Gas ab. Während bei der zuerst erfolgten Sauerstoffzugabe eine beträchtliche Widerstandszunahme auftrat, ergab sich nunmehr sehr rasch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Hier wurden ebenfalls die Leitfähigkeitsänderungen etwa 4 Stunden lang gemessen, bis die relativen Widerstandsänderungen der einzelnen Zeitintervalle genügend klein waren. Durch mehrmalige Variation der Sauerstoffpartialdrucke ergab sich für Zinkferrit die in Abbildung 28 gezeigte Abhängigkeit des elektrischen Widerstands R_H in Ohm von der Zeit t bei einer Meßtemperatur von 590°C . Entsprechende Diagramme wurden zur Vermeidung eines systematischen Gangs der Messungen der Reihe nach bei 488°C ,

692°C und 789°C erhalten und an anderer Stelle gezeigt (99).

Bei den am Cadmium- und Zinkchromit durchgeführten Versuchen trat die am Zinkferrit beobachtete Zeitabhängigkeit des Widerstands nicht auf, und es stellten sich unmittelbar nach der Änderung des Sauerstoffpartialdrucks konstant bleibende Widerstandswerte ein. Die Variation der Drucke geschah analog wie oben am Beispiel des Zinkferrits schon angegeben wurde. Etwa 20 Minuten nach der Einstellung eines bestimmten Partialdrucks erfolgte die Widerstandsmessung, um sicher zu sein, daß sich die Probe mit der sie umgebenden Gasphase im thermischen Gleichgewicht befand. Für Zinkchromit ergaben sich somit der Reihe nach bei Temperaturen von 785°C, 487°C, 683°C, 579°C und 633°C Leitfähigkeitsgeraden, die die Logarithmen der elektrischen Leitfähigkeit κ als Funktion des Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks P_{O_2} zeigen.

Im Fall des Cadmiumchromits war die bei 495°C gemessene Widerstandsänderung als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks sehr gering. Bei höherer Temperatur von 780°C zeigte sich zwar eine stärkere Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, jedoch traten bei niederen Drucken irreversible Leitfähigkeitsänderungen auf. An der kühlen Wand des Quarzrohrs ausserhalb des Röhrenofens zeigte sich dabei ein brauner Belag von Cadmiumoxyd, das offensichtlich dadurch entsteht, daß bei niederen Drucken und höheren Temperaturen aus der Probe Cadmium verdampft.

2. bei Versuchen mit einem H_2/H_2O -Puffergemisch.

Vor der kurzzeitigen Behandlung der Oberfläche einer Zinkchromitprobe mit einem H_2/H_2O -Puffergemisch wurde durch Widerstandsmessung bei 702°C und dem Sauerstoffpartialdruck von 171 Torr ein Widerstandswert von 183 Ohm gemessen. Im Verlauf des Auspumpens erfolgte eine ständige Zunahme des elektrischen Widerstands, bis sich bei einem Partialdruck von $4 \cdot 10^{-4}$ Torr bei der oben angegebenen Temperatur ein Wert von 332 Ohm ergab. Unmittelbar darauf wurde die Zinkchromitoberfläche fünf Minuten lang einem H_2/H_2O -Puffergemisch ausgesetzt, dessen Sauerstoffpartialdruck für 702°C nach Berechnungen $2,3 \cdot 10^{-17}$ Torr betrug. Innerhalb einer Sekunde Einwirkungszeit stieg der

Widerstandswert von 332 auf 22000 Ohm an. Nach 5 Minuten erfolgte das Abpumpen des Gemisches, und der elektrische Widerstand nahm wieder ab, um nach einer Stunde den Wert von 3200 Ohm anzunehmen. Bei der nachfolgenden Einstellung eines Sauerstoffpartialdrucks von 150 Torr erreichte man nach 165 Minuten wieder den ursprünglichen Widerstandswert von etwa 183 Ohm.

Anschließend wurde nach der Temperaturerhöhung auf 790°C und nachdem Gewißheit bestand, daß sich die Zinkchromitprobe im thermischen Gleichgewicht befand, durch Variation der Partialdrucke der Leitungstyp mittels Widerstandsmessung geprüft. Nach diesem Versuch befand sich der Halbleiter bei der gleichen Temperatur 27 Stunden in Sauerstoffatmosphäre, damit sich die anreduzierte Probenoberfläche erholen konnte und die Frage zu beantworten war, ob die gezeigte Änderung im Leitungstyp rückgängig gemacht werden kann.

Die nach der Einwirkungszeit von 27 Stunden erfolgende Prüfung des Leitungstyps durch Widerstandsmessung bei 790°C und verschiedenen Partialdrucken zeigte eine positive Antwort auf obige Frage.

Im Fall einer Zinkferritprobe wurde zur Untersuchung des gleichen Effekts zunächst bei 711°C durch Variation der Sauerstoffpartialdrucke die Änderung des elektrischen Widerstands untersucht. Dabei zeigte sich die schon im letzten Abschnitt geschilderte Zeitabhängigkeit, und zur Gewinnung der Leitfähigkeitsgeraden als Funktion des Partialdrucks wurde wie dort beschrieben verfahren.

Die Einwirkung des $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisches bei 711°C und einem berechneten Partialdruck von $3,98 \cdot 10^{-17}$ Torr zeigt keine deutlich erkennbare Widerstandserhöhung. Die Einwirkungszeit des Puffergemisches auf die Probenoberfläche betrug ebenfalls 5 Minuten. Eine unmittelbar nach dem Abpumpen des Puffergemisches durch Partialdruckänderungen und Widerstandsmessung stattfindende Prüfung des Leitungstyps zeigte praktisch keinerlei nennenswerte Veränderung gegenüber den vorher vorgefundenen Verhältnissen.

g.) Meßergebnisse und Auswertung der Meßergebnisse.

1. bei ferri- und paramagnetischer Resonanz.

Die Abbildungen 12 bis 25 zeigen die derivierten Absorptionslinien für verschiedene vorbehandelte Spinelle des Zink- und Nickelferrits sowie des Zink- und Cadmiumchromits. Hierbei sind die Ausschläge A in Skalenteilen (Skt) des Multiflexgalvanometers als Funktion des statischen Magnetfelds H_0 aufgetragen.

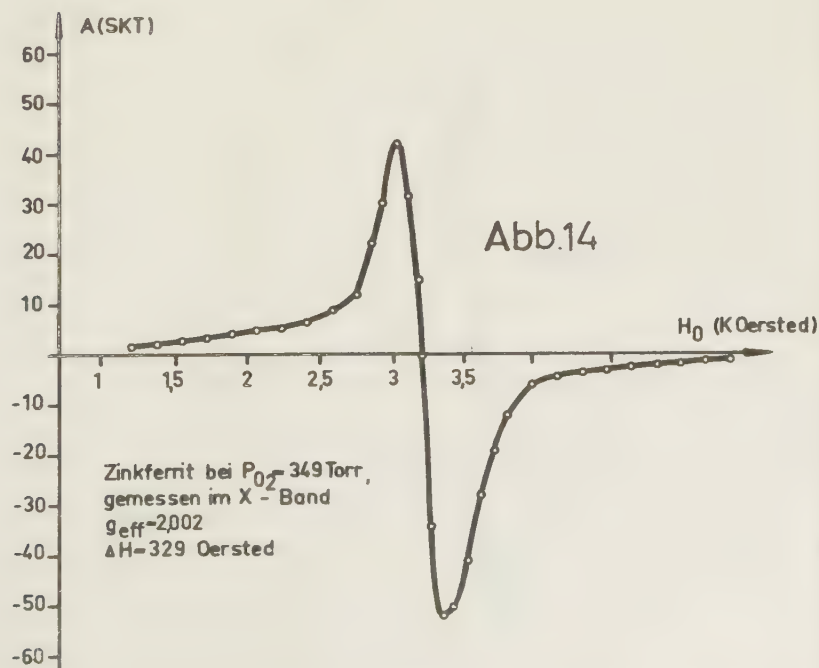
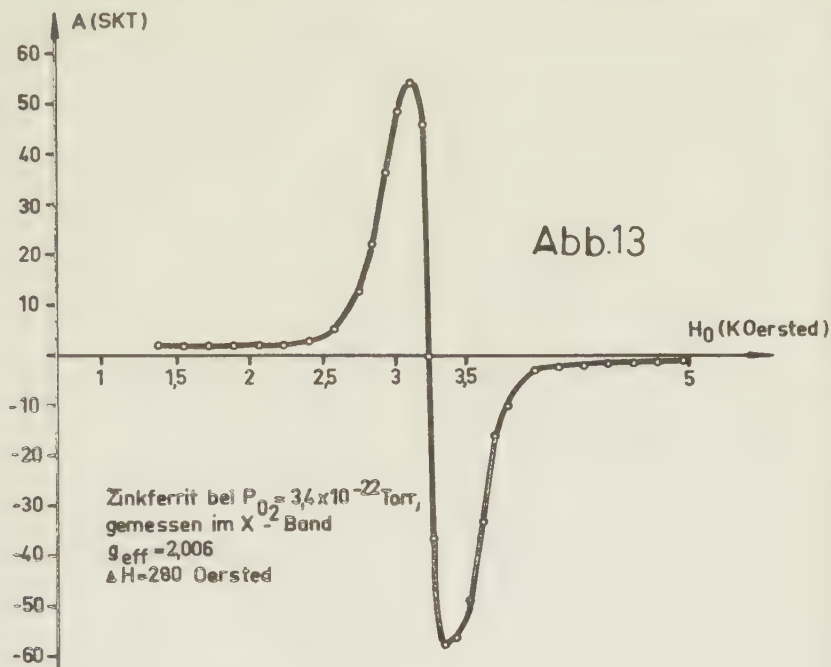
Für polykristallines Kobaltferrit wurde in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von YAGER, MERRIT und GUILLAUD (103) sowie OKAMURA, TORIZUKA und KOJIMA (111) mit Sicherheit bei Zimmertemperatur ein Absorptionssignal gefunden. Linienbreite und effektiver g-Faktor ließen sich jedoch wegen der extrem breiten Absorptionslinie nicht ermitteln. Erst bei Temperaturen oberhalb 400°C ergeben sich nach OKAMURA und Mitarbeitern auswertbare Absorptionslinien, da dann die zur starken Linienverbreiterung führende große Kristallanisotropie abnimmt.

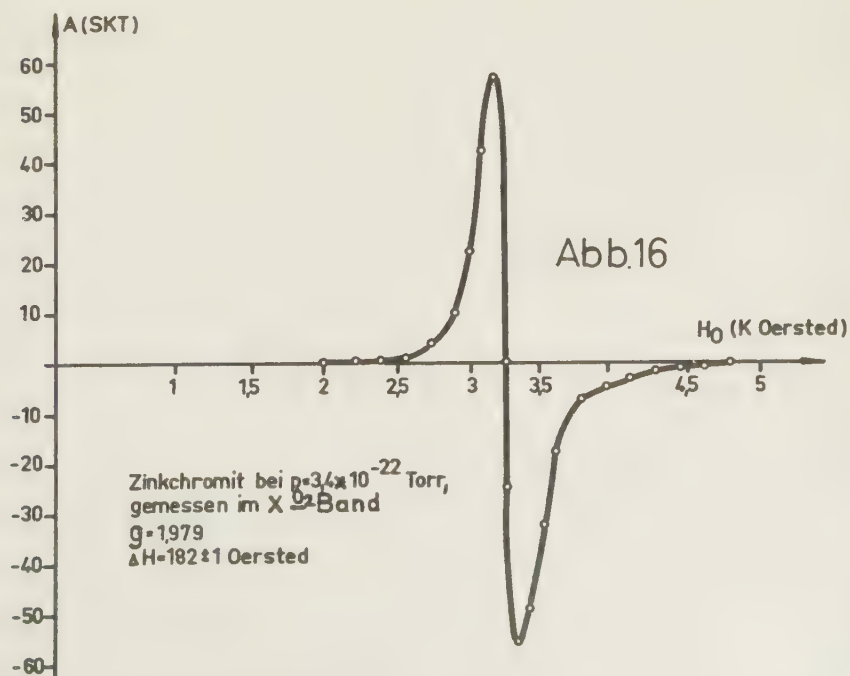
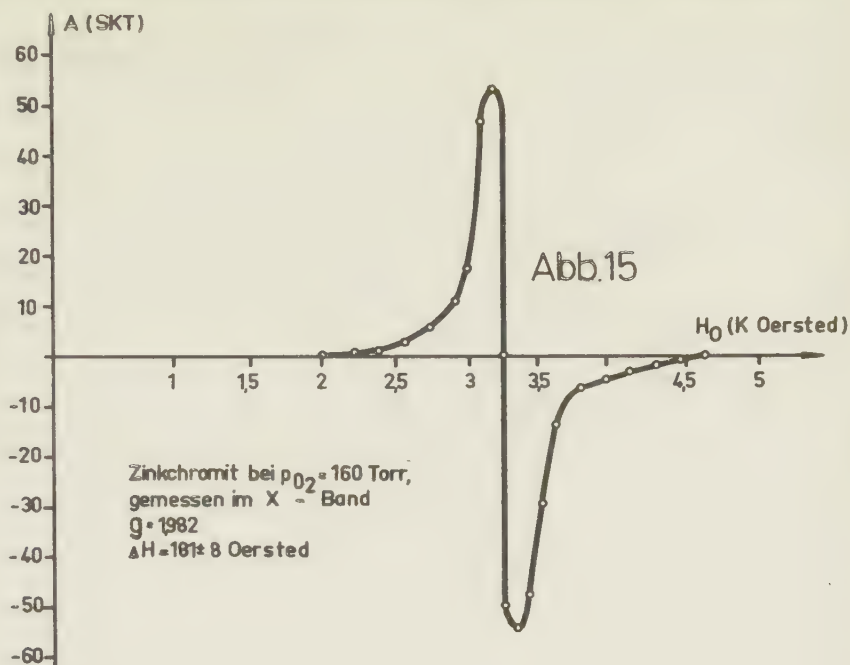
Bei verschieden vorbehandeltem Cadmiumferrit ergaben sich stark unsymmetrische Absorptionssignale. Es ist anzunehmen, daß diese nicht vermeßbaren Absorptionssignale durch in der Probe vorhandene Entmagnetisierungsfelder hervorgerufen werden. Diese treten auf, da sich wegen der hohen Porosität mit der Bond'schen Methode (siehe S. 49) bei dieser Substanz keine richtig runden Kugeln herstellen ließen.

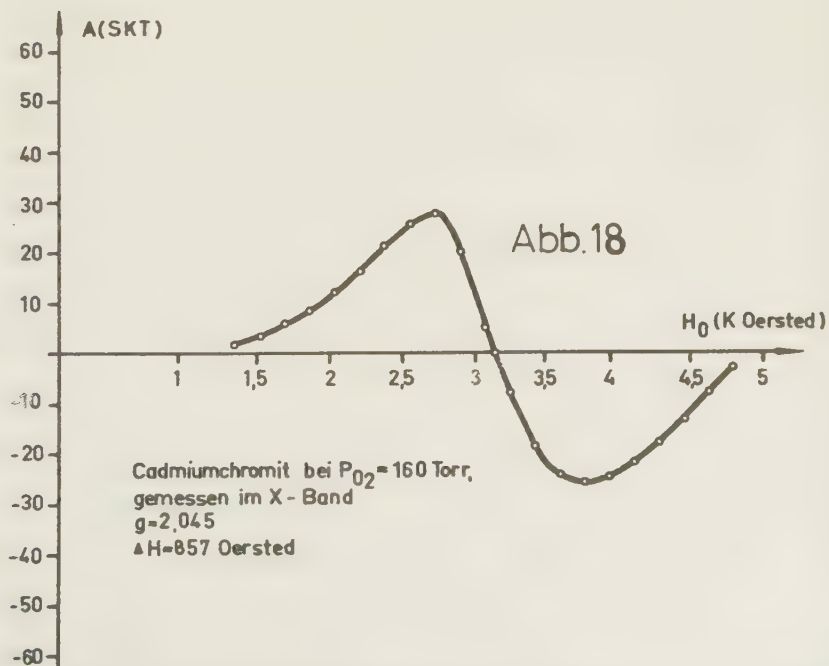
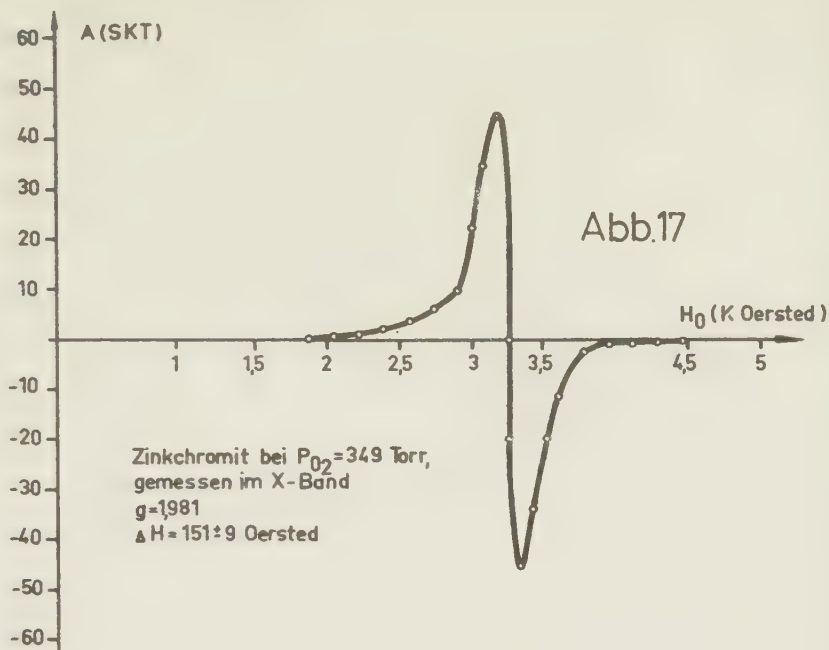
Die Größe der Skalenausschläge bei verschiedenen Mikrowellenmessungen lassen im allgemeinen keinen Vergleich der relativen Intensitäten der Absorptionslinien zu. Zur Erzielung optimaler Meßbedingungen werden nämlich bei den verschiedenen Messungen die Modulationsamplitude und der Verstärkungsfaktor verändert. Beide beeinflussen jedoch die Signalamplitude.

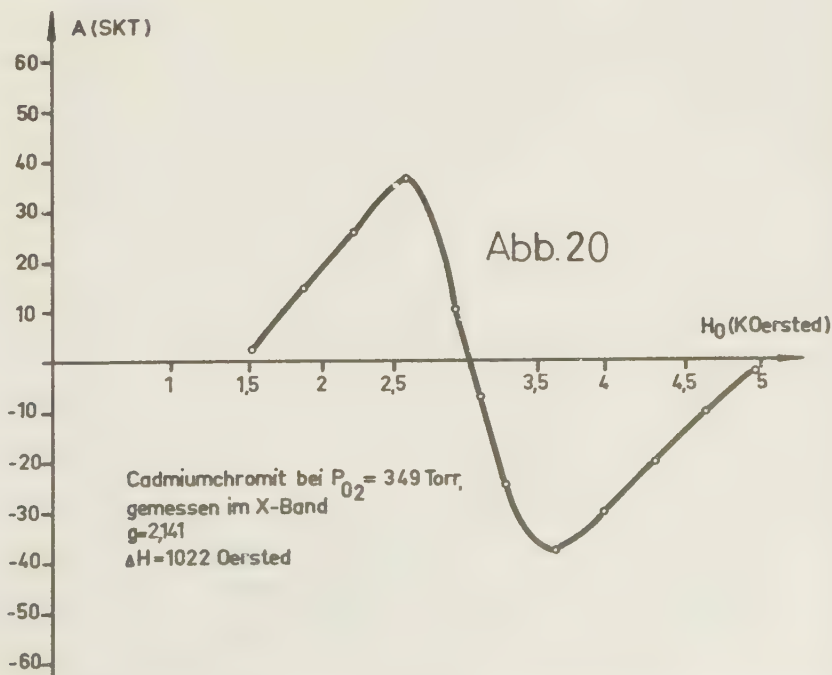
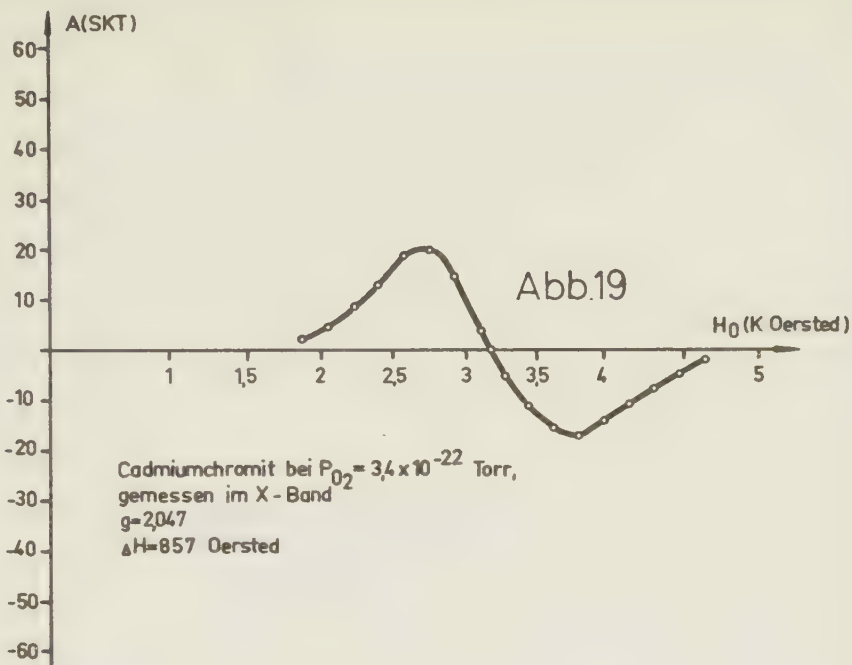
Die Mittelwerte der durch Protonenresonanz gemessenen Nulldurchgänge, $A=0$, bei jeder zu untersuchenden Substanz und dem als Eichsubstanz verwendeten Goldschmidt-Radikal liefern die in den Abbildungen 12 bis 25 eingetragenen und noch nicht korrigierten effektiven g-Faktoren. Ihre Berechnung erfolgt aus der für ferri-magnetische Stoffe gültigen Kittel'schen Resonanzbedingung:

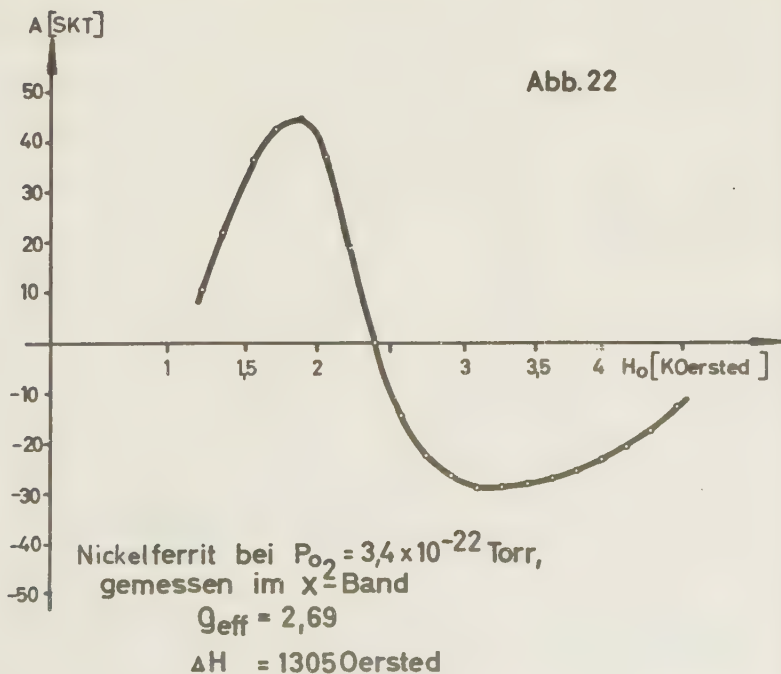
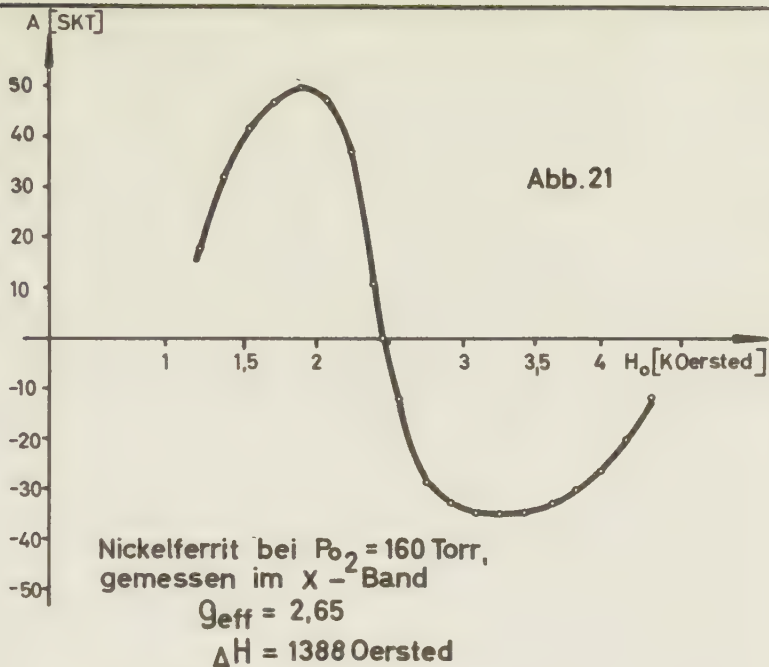
$$w = - \gamma_{\text{eff}} \cdot H_0 \quad (12)$$

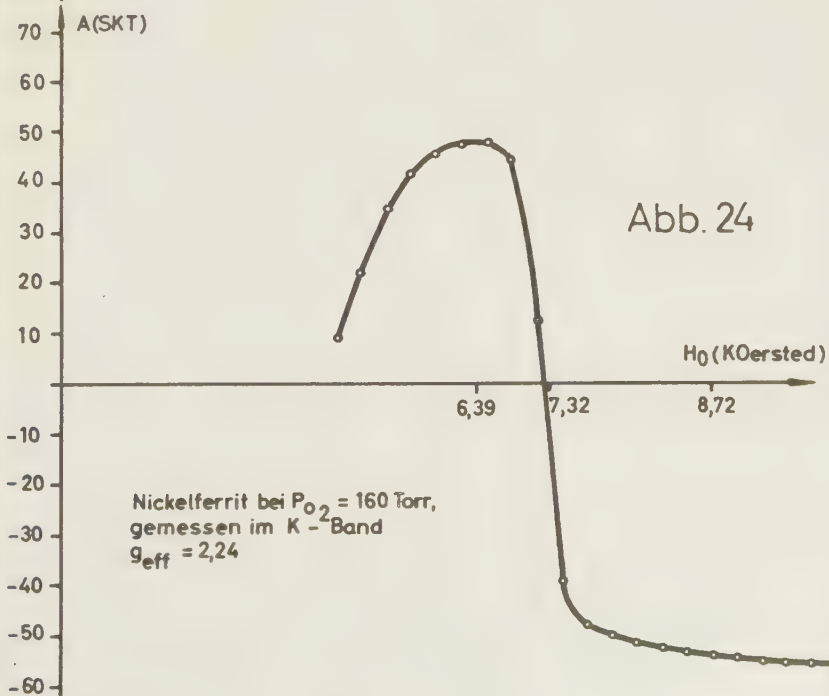
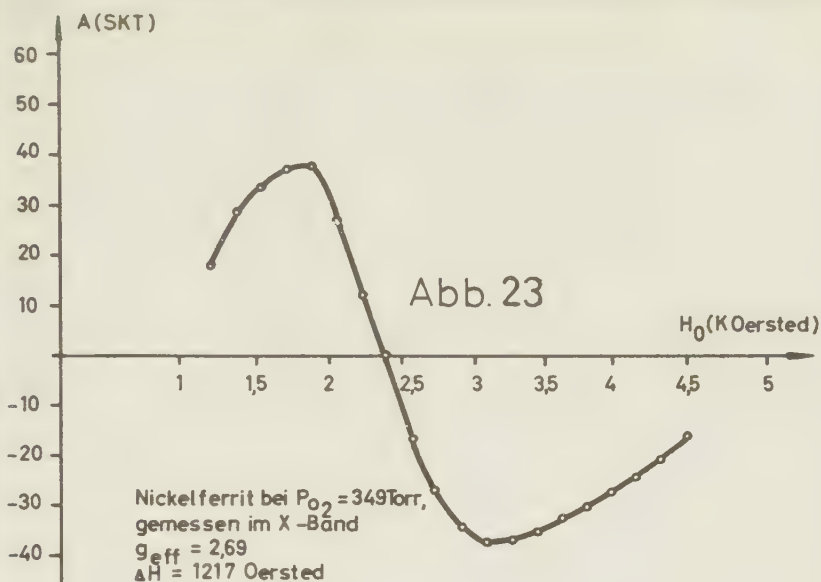


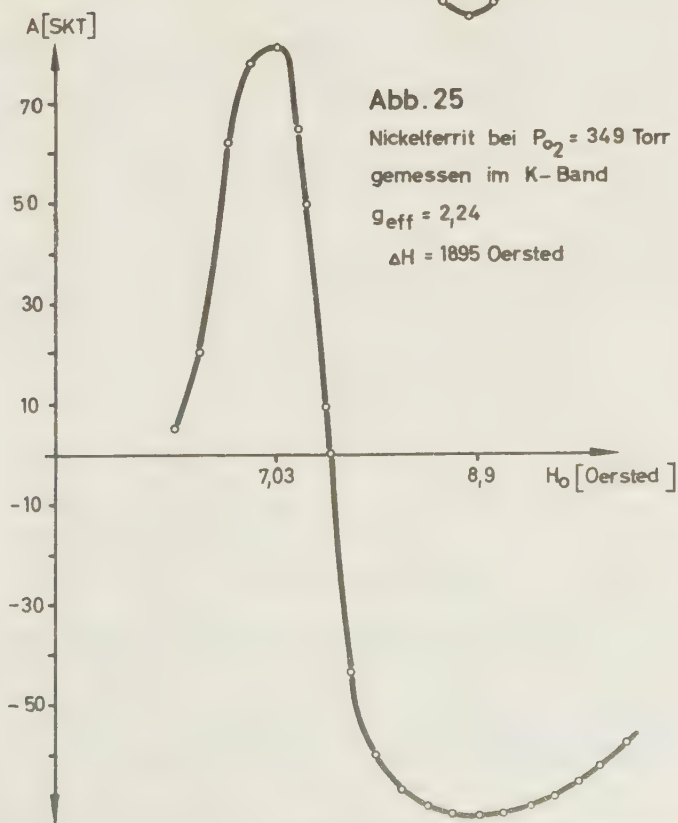
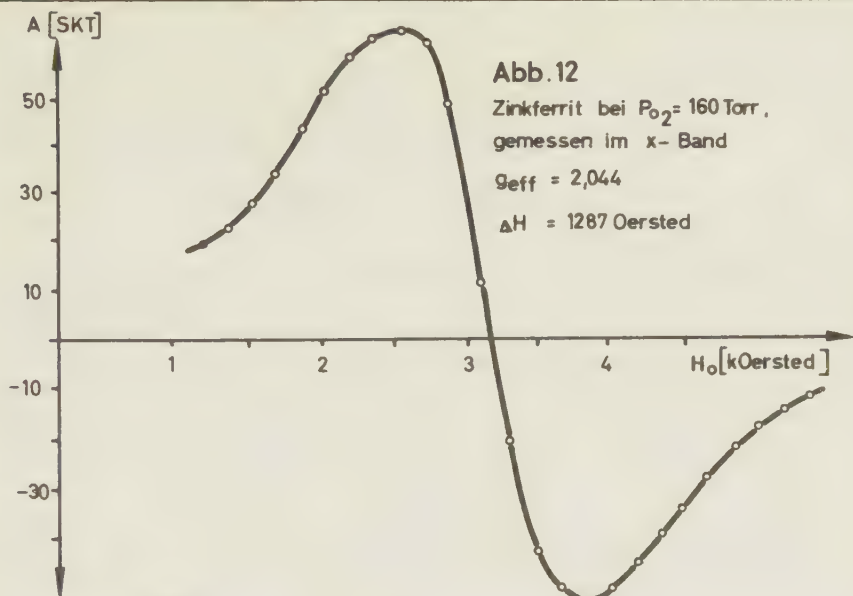












Erweitert man mit $\hbar$ und setzt für $\gamma_{\text{eff}} = \frac{g_{\text{eff}} \cdot e}{2mc}$, so folgt wegen der negativen Elektronenladung e aus (12)

$$\hbar \cdot \nu = g_{\text{eff}} \frac{e \cdot \hbar}{2mc} \cdot H_0 = g_{\text{eff}} \cdot \beta \cdot H_0 \quad (38)$$

Für die Berechnung des effektiven g -Faktors eines untersuchten Stoffes gilt:

$$\hbar \cdot \nu = g_{\text{eff}}^{\text{St}} \beta \cdot H_0^{\text{St}} \quad (39) \quad \text{und} \quad \hbar \cdot \nu_{\text{Prot}}^{\text{St}} = g^{\text{Prot}} \cdot \beta^{\text{Prot}} \cdot H_0^{\text{St}} \quad (40)$$

Durch Auflösen von (40) nach H_0^{St} und Einsetzen in (39) folgt:

$$g_{\text{eff}}^{\text{St}} = \frac{\hbar \cdot \nu}{\beta \cdot H_0^{\text{St}}} = \frac{\nu \cdot g^{\text{Prot}} \cdot \beta^{\text{Prot}}}{\nu_{\text{Prot}}^{\text{St}} \cdot \beta} \quad (41)$$

Ferner ergibt sich aus der Eichmessung mit dem Goldschmidt-Radikal:

$$\hbar \cdot \nu = g^{\text{Rad}} \cdot \beta \cdot H_0^{\text{Rad}} \quad (42) \quad \text{und} \quad \hbar \cdot \nu_{\text{Prot}}^{\text{Rad}} = g^{\text{Prot}} \cdot \beta^{\text{Prot}} \cdot H_0^{\text{Rad}} \quad (43)$$

Aus den Gleichungen (43) und (42) erhält man für

$$g^{\text{Rad}} = g^{\text{Prot}} \frac{\beta^{\text{Prot}} \cdot \nu}{\beta \cdot \nu_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}} \quad (44)$$

Die Gleichungen (41) und (44) liefern somit für den gesuchten effektiven g -Faktor des zu untersuchenden Stoffes:

$$g_{\text{eff}}^{\text{St}} = g^{\text{Rad}} \cdot \frac{\nu_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}}{\nu_{\text{Prot}}^{\text{St}}} \quad (45)$$

Hierbei waren:

$g_{\text{eff}}^{\text{St}}$ = effektiver g -Faktor des untersuchten Stoffes
 ν = unbekannte Klystronfrequenz

H_0^{St} = Resonanzfeldstärke der untersuchten Probe für $A = 0$.

$\nu_{\text{Prot}}^{\text{St}}$ = Frequenz des Klystrons im Augenblick des mit Protonenresonanz bei $A = 0$ bestimmten H_0^{St} -Wertes.

$\nu_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}$ = Frequenz des Klystrons im Augenblick des mit Protonenresonanz bei $A = 0$ bestimmten H_0^{Rad} -Wertes.

g^{Prot} = g-Faktor des Protons.

β^{Prot} = Magnetisches Moment des Protons.

g^{Rad} = g-Faktor des Goldschmidt-Radikals.

H_0^{Rad} = Resonanzfeldstärke des Radikals für $A = 0$.

Führt man für $\sqrt{V_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}}$ bzw. $\sqrt{V_{\text{Prot}}^{\text{St}}}$ die aus mehreren Messungen gewonnenen Mittelwerte $\overline{V_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}}$ bzw. $\overline{V_{\text{Prot}}^{\text{St}}}$ ein und setzt man nach TOWNES und TURKEVITCH (112) für den sehr genau vermessenen Wert des Goldschmidt-Radikals $g^{\text{Rad}} = 2,0036 \pm 2 \cdot 10^{-4}$ in Gleichung (45) ein, so folgt als Endgleichung zur Berechnung des effektiven g-Faktors

$$g_{\text{eff}}^{\text{St}} = 2,0036 \cdot \frac{\overline{V_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}}}{\overline{V_{\text{Prot}}^{\text{St}}}} \quad (46)$$

Für die g-Faktoren der paramagnetischen Stoffe gilt zur Berechnung des g-Faktors analog die durch (46) angegebene Beziehung.

Wie schon im Abschnitt über die Theorie der effektiven g-Faktoren erwähnt wurde, sind diese bei ferrimagnetischen Stoffen frequenz- und temperaturabhängig. Die effektiven g-Faktoren der Ferrimagnetika nehmen dabei in der Regel mit wachsender Mikrowellenfrequenz stark ab. Diese auch von uns bei verschiedenen vorbehandelten Nickelferriten beobachtete Frequenzabhängigkeit wurde von OKAMURA und Mitarbeitern (46) auf die Existenz eines scheinbaren inneren Feldes H_i zurückgeführt. Die nach der Kittel'schen Resonanzbedingung (12) bzw. (46) ermittelten scheinbaren effektiven g-Faktoren bedürfen daher einer Korrektur. Der korrigierte (wahre) effektive g-Faktor eines ferrimagnetischen Stoffes läßt sich nach Okamura aus der Beziehung ermitteln

$$\omega = \frac{-g_{\text{eff}} \cdot e}{2mc} (H_0 + H_i) \quad \text{oder} \quad \nu = \frac{g_{\text{eff}} \cdot \mu_B}{h} (H_0 + H_i) \quad (47)$$

Das Minuszeichen wird durch die negative Elektronenladung e kompensiert.

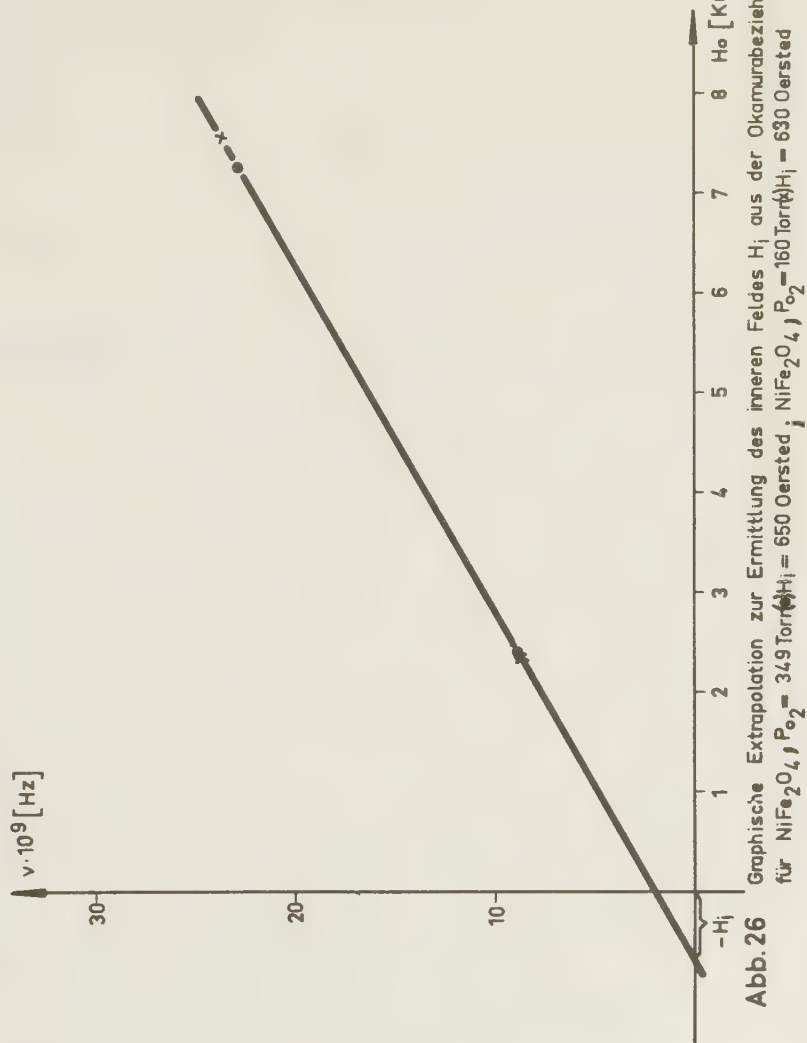


Abb. 26 Graphische Extrapolation zur Ermittlung des inneren Feldes H_i aus der Okamura-Beziehung $\omega = \frac{g_{\text{eff}}}{2mc} (H_0 + H_i)$ für NiFe_2O_4 , $P_{O_2} = 34.9 \text{ Torr}$, $H_i = 650 \text{ Oersted}$; NiFe_2O_4 , $P_{O_2} = 160 \text{ Torr}$, $H_i = 630 \text{ Oersted}$

Zur Berechnung des inneren Feldes H_1 durch Extrapolation bei Nickelferrit wurde, wie Abbildung 26 zeigt, die Klystronfrequenz ν als Funktion der Resonanzfeldstärke H_0 aufgetragen. Die Ermittlung der beiden Klystronfrequenzen im X- bzw. K-Band erfolgte aus den jeweiligen Mittelwerten der mittels Protonenresonanz gemessenen Nulldurchgänge des Goldschmidt-Radikals. Die Resonanzfeldstärken selbst konnten direkt durch Protonenresonanzmessung gewonnen werden.

Die graphisch extrapolierten Werte des inneren Feldes mit den in Tabelle 2 angegebenen Meßdaten liegen bei 630 und 650 Oersted. Die korrigierten (wahren) effektiven g-Faktoren errechnen sich nach Gleichung (47). Sie sind in Tabelle 2 mit angegeben und innerhalb der experimentell zulässigen Fehlergrenzen nahezu frequenzunabhängig.

Ferritprobe und Vorbehandlung	ν (Hz)	H_0 (Oerst.)	$g_{\text{eff}}^{\text{unkorr.}}$	$g_{\text{eff}}^{\text{korrr.}}$	H_1 (Oerst.)
NiFe_2O_4 $P_{O_2} = 160$ Torr	$9,005 \cdot 10^9$	2,427	2,65	2,10	630
	$22,965 \cdot 10^9$	7,314	2,24	2,06	
NiFe_2O_4 $P_{O_2} = 349$ Torr	$9,007 \cdot 10^9$	2,394	2,69	2,11	650
	$23,615 \cdot 10^9$	7,542	2,24	2,06	

Tabelle 2: Gemessene scheinbare (unkorrigierte) effektive g-Faktoren und wahre aus der H_1 -Extrapolation ermittelte, effektive g-Faktoren bei Zimmert.

KOJIMA (113) und SNIEDER (89) konnten zeigen, daß das innere Feld im wesentlichen von der Porosität des polykristallinen Ferrimagnetikums abhängt. Nach theoretischen Arbeiten von SCHLÖMANN (86) setzt sich das innere Feld aus dem Anisotropiefeld H_a und dem schon im Abschnitt über die Theorie der Linienbreiten erwähnten Porositätsfeld H_p zusammen.

Demnach ist das innere Feld durch die Beziehung gegeben

$$H_1 = H_a + H_p = \frac{-K_1}{2M_s} + \frac{4 \cdot W \cdot M_s}{3} \cdot P \quad (48)$$

Hierbei sind K_1 die Anisotropiekonstante 1. Ordnung und M_s die Sättigungsmagnetisierung des dichten Materials bei der Temperatur bei der die Mikrowellenmessung durchgeführt wurde.

Nach BLUM, ZNEIMER und ZLOTNICK (85) hat bei 1050°C hergestelltes Nickelferrit eine Porosität von etwa 38% und die Anisotropiekonstante 1. Ordnung dieses Materials liegt nach GALT und Mitarbeitern (114) bei $-6,2 \cdot 10^4 \text{ erg cm}^{-3}$. Mit $4 \cdot \pi \cdot M_s = 3400 \text{ Gauß}$ erhält man demnach für Nickelferrit $H_1 = 115 + 431 = 546 \text{ Oersted}$. Man sieht, daß dieser Wert mit dem aus experimentellen Meßdaten extrapolierten von 630 bzw. 650 Oersted nur bis auf 15% übereinstimmt, und die von Schlömann abgeleitete Beziehung bei hohen Porositätsgraden keine gute Näherung mehr bietet. Diese Tatsache geht auch aus Messungen von KOJIMA (113) hervor. Möglicherweise ist der Porositätsgrad jedoch größer als 38%, da geringe Abweichungen von der Stöchiometrie, die sich in Abscheidungen von 2. Phasen äußern, analog wie Luftporen wirken. Dadurch kann das Porositätsfeld höhere Werte annehmen, und eine qualitative Erklärung für die Diskrepanz zwischen den extrapolierten und nach der Schlömann'schen Beziehung sich ergebenden H_1 -Werten ist auf diese Weise möglich.

SMIT und WIJN (50) konnten an Hand der von Snieder ermittelten Meßdaten an Zink-Nickel-Mischferriten eine Beziehung zwischen dem inneren Feld und der Porosität des Materials finden. Sie wurde im Abschnitt über die Theorie der Linienbreite durch Gleichung (24) angegeben.

Mit den zuerst verwendeten Daten für Nickelferrit von $P = 38\%$ und $4 \cdot \pi \cdot M_s = 3400 \text{ Gauß}$ findet man daraus für H_1 den Wert 646 Oersted und sieht, daß dieser mit den experimentell ermittelten inneren Feldern sehr gute Übereinstimmung zeigt.

Im Fall des schwach ferrimagnetischen Zinkferrits ließ sich das innere Feld nicht mittels Extrapolation ermitteln, da die Messungen nur bei 9000 MHz durchgeführt wurden. Die in Tabelle 3 ersichtlichen effektiven g -Faktoren zeigen nahezu den Wert des g -Faktors des freien Elektrons. Daraus ist zu

Untersuchter Stoff und Vorbehandlung	Spinelltyp	ΔH [Oersted]	Spektroskopischer Aufspaltungsfaktor unkorrig. korrig.	Messfrequenz	magnetische Eigenschaften
NiFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 160$ Torr	invers	1388	2,65	9 KMHz (X-Band)	FERRIMAGNETISCH
NiFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 349$	"	1217	2,69	9 "	"
NiFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 3,4 \cdot 10^{-22}$	"	1305	2,69	9 "	"
NiFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 160$	"	-	2,24	23,9 " (K-Band)	"
NiFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 349$	"	1895	2,24	23,9 "	"
ZnFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 160$	fast normal	1287	2,04 ₄	9 " (X-Band)	SCHWACH FER- RIMAGNETISCH
ZnFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 349$	"	329	2,00 ₂	9 "	"
ZnFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 3,4 \cdot 10^{-22}$	"	280	2,00 ₆	9 "	"
ZnCr_2O_4 $\text{P}_{02} = 160$	normal	181 $\pm$ 8	1,98 ₂	9 "	PARAMAGNETISCH
ZnCr_2O_4 $\text{P}_{02} = 349$	"	151 $\pm$ 9	1,98 ₁	9 "	"
ZnCr_2O_4 $\text{P}_{02} = 3,4 \cdot 10^{-22}$	"	182 $\pm$ 1	1,97 ₉	9 "	"
CdCr_2O_4 $\text{P}_{02} = 160$	"	857	2,04 ₅	9 "	"
CdCr_2O_4 $\text{P}_{02} = 349$	"	1022	2,14 ₁	9 "	"
CdCr_2O_4 $\text{P}_{02} = 3,4 \cdot 10^{-22}$	"	857	2,04 ₇	9 "	"
CdFe_2O_4 $\text{P}_{02} = 160$	"	sehr breite Linie	nicht genau be- stimmbar	9 "	SCHWACH FER- RIMAGNETISCH

Tabelle 3: Mikrowellenmessergebnisse
mit Gasen vorbehandelter Spinelle bei
Zimmertemperatur

schließen, daß eine Korrektur nicht notwendig ist, zumal wegen der symmetrischen Form der Resonanzsignale der Einfluß der Kristallanisotropie nicht von Bedeutung sein wird.

Die Messung der zu den Extremwerten der derivierten Absorptionslinien gehörenden Mittelwerte der Protonenresonanzfrequenzen $\bar{\nu}_{\text{Prot}}^{\text{I}}$ und $\bar{\nu}_{\text{Prot}}^{\text{II}}$ für das rechte Minimum und linke Maximum liefert unter Anwendung von Gleichung (34) für den in Oersted anzugebenden Mittelwert der Linienbreite

$$\Delta H = \Delta \nu_{\text{Prot}} \cdot 234,89 \cdot 10^{-6} \quad (49)$$

wobei $\Delta \nu_{\text{Prot}} = \bar{\nu}_{\text{Prot}}^{\text{I}} - \bar{\nu}_{\text{Prot}}^{\text{II}}$ in Hz einzusetzen ist.

Es ist ferner wichtig zu wissen, daß die von uns aus den Extremwerten der derivierten Absorptionskurve bestimmte Linienbreite ΔH mit der Halbwertsbreite Δh bei Lorentzkurvenform durch

$$\Delta H = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \Delta h$$

bei Gaußkurvenform durch

$$\Delta H = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \Delta h$$

in Beziehung steht.

Die ermittelten Linienbreiten der verschieden vorbehandelten Proben sind in den Abbildungen 12 bis 25 mit angegeben. Eine Zusammenstellung aller Mikrowellenmeßergebnisse der einzelnen Spinellproben findet man in Tabelle 3.

2. bei magnetischen Messungen.

In Abbildung 27 ist die Magnetisierung M der schon durch Leitfähigkeits- und Mikrowellenmessungen untersuchten Zinkferritprobe als Funktion der absoluten Temperatur dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Magnetisierung $\mathcal{G}$ ($\text{Gauß} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) wurde bei vollständiger Sättigung

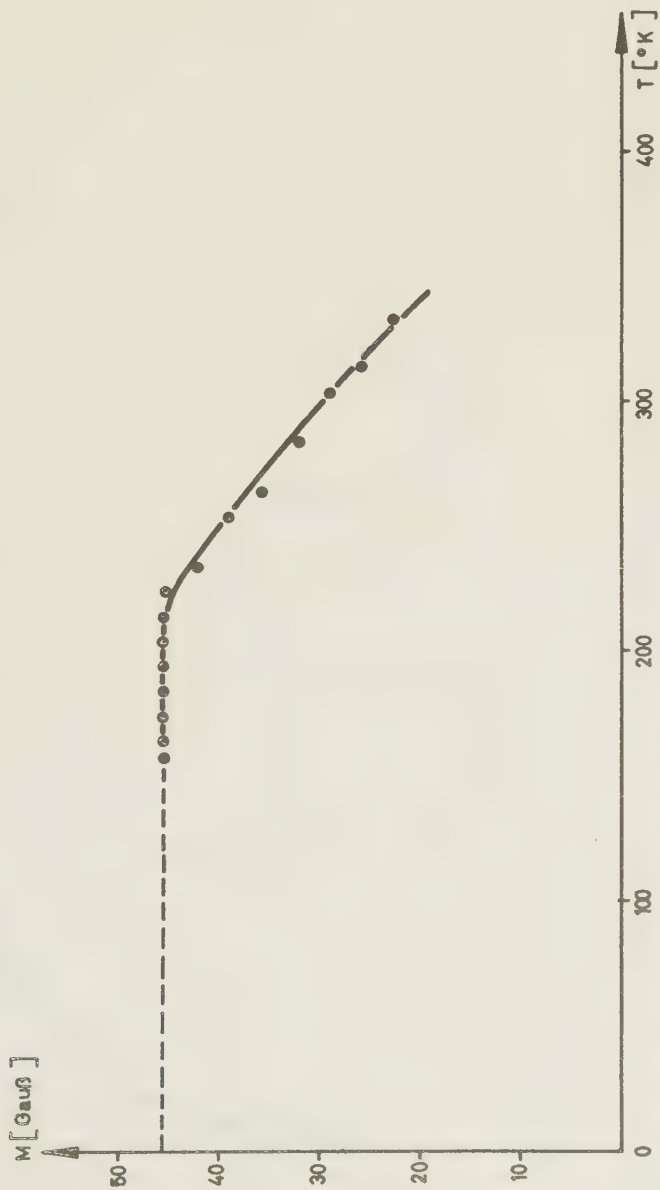


Abb. 27 Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur für Zinkferrit bei $H = \text{const.}$

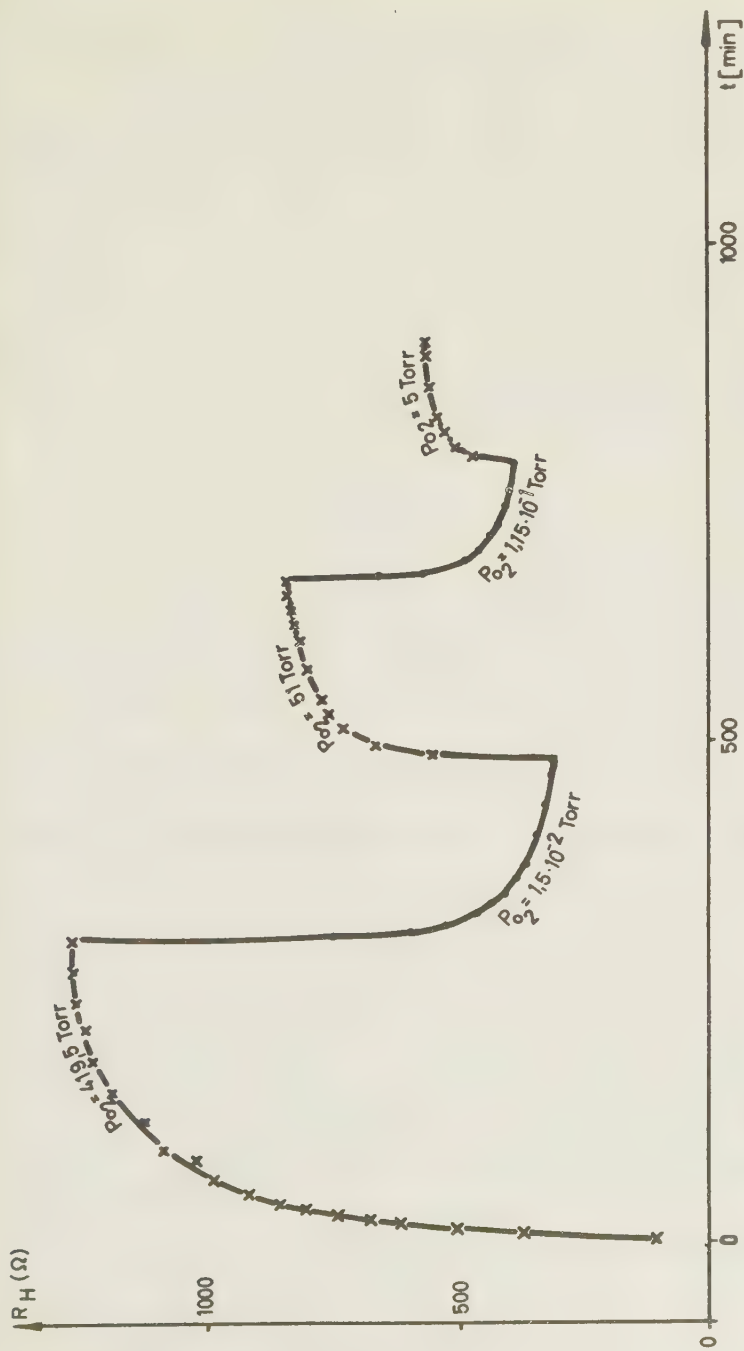


Abb. 28 Änderung des elektrischen Widerstandes durch Variation des Sauerstoffpartialdruckes bei 590°C an Zinkferrit

und konstanter magnetischer Feldstärke H mit einer magnetischen Waage gemessen. Als Kühlmittel verwendet man flüssigen Stickstoff. Durch Multiplikation der ζ -Werte mit dem in Tabelle 1 angegebenen Mittelwert der wahren Dichten $\bar{d}^W = 2,72 \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$ ergibt sich die in Abbildung 27 als Ordinate in Gauß aufgetragene Magnetisierung.

Da die Magnetisierungskurve schon bei Temperaturen unterhalb 200°K einen konstanten Sättigungswert erreicht, findet man durch Extrapolation für die spezifische Magnetisierung bei $T = 0^\circ\text{K}$ den Wert $\zeta_0 = 16,75 \text{ (Gauß}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$. Nach GORTER (115) gilt zur Berechnung der spontanen Magnetisierung pro Mol bei 0°K , auch Sättigungsmoment m pro Mol genannt, die Beziehung

$$m = \frac{\zeta_0 \cdot M_G}{N_L \cdot \mu_B} = \frac{\zeta_0 \cdot M_G}{5585} \quad (50)$$

Hierbei ist $N_L = 6,022 \cdot 10^{23}$ die Loschmidt'sche Zahl, und als Molekulargewicht des Zinkferrits ZnFe_2O_4 setzen wir $M_G = 241,08$. Das Sättigungsmoment pro Mol, ausgedrückt in Bohrschen Magnetonen, errechnet sich aus (50) zu $m = 0,72$.

3. bei Leitfähigkeitsuntersuchungen.

a.) für die Sauerstoffpartialdruck- und Temperaturabhängigkeit.

Die charakteristische Abhängigkeit des elektrischen Widerstands einer Zinkferritprobe als Funktion der Zeit bei Sauerstoffpartialdruckänderungen zwischen 600 Torr und $1,5 \cdot 10^{-2}$ Torr wird in Abbildung 28 für die Temperatur von 590°C gezeigt. Ähnliche Kurven fanden wir bei Meßtemperaturen von 488°C , 692°C und 789°C . Eine eingehende kinetische Betrachtung und Auswertung dieser Meßergebnisse bei Adsorptions- und Desorptionsprozessen von Sauerstoff wurde vom Verfasser an anderer Stelle (99) gegeben.

Etwa 4 - 5 Stunden nach Einstellung der Partialdrucke sind die

zu den einzelnen Zeitintervallen gehörenden relativen Widerstandsänderungen des Zinkferrits gering, und die Widerstandswerte nähern sich meist einem Sättigungswert. Beim Auftragen der Logarithmen dieser letzteren Widerstandswerte R_H als Funktion des Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks P_{O_2} ergeben sich Geraden, und die schon von WAGNER und VON BAUMBACH (15) gefundene Beziehung für n-Leiter

$$\frac{1}{R_H} \sim P_{O_2}^{-1/n} \quad (51) \text{ wobei } n > 0$$

wird gut erfüllt. Diese Widerstandsgeraden sind in Abbildung 29 für verschiedene Temperaturen gezeigt, wobei noch ergänzend als Ordinate die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ aufgetragen wurde. Aus Gleichung (51) folgt für den bei einfachen Oxyden und höheren Temperaturen das Fehlordnungsgleichgewicht angehenden Druckexponenten

$$n = \frac{\Delta \log P_{O_2}}{\Delta \log R_H} \quad (52)$$

Die aus den Neigungswinkel der Geraden errechneten n-Werte sind in Abbildung 29 mit eingetragen.

Aus den für verschiedene Temperaturen gefundenen Widerstandsgeraden erhält man durch Isobarenschnitte die in Abbildung 30 gezeigte Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit für verschiedene Sauerstoffpartialdrucke. Diese Geraden genügen dem bei Halbleitern allgemein gültigen Gesetz

$$R_H = R_0 \cdot e^{q/RT} \quad (51) \text{ bzw. } \ln R_H = \ln R_0 + \frac{q}{RT} \quad (52)$$

Hierbei bedeutet $R = 1,98 \text{ cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ die Gaskonstante. Aus den Neigungswinkeln der Geraden erhält man die in Abbildung 30 angeführten „scheinbaren Aktivierungsenergien q “ für verschiedene Partialdrucke gemäß der Beziehung

$$q = \frac{4,57 \cdot \Delta \log R_H}{\Delta 1/T} \quad (53)$$

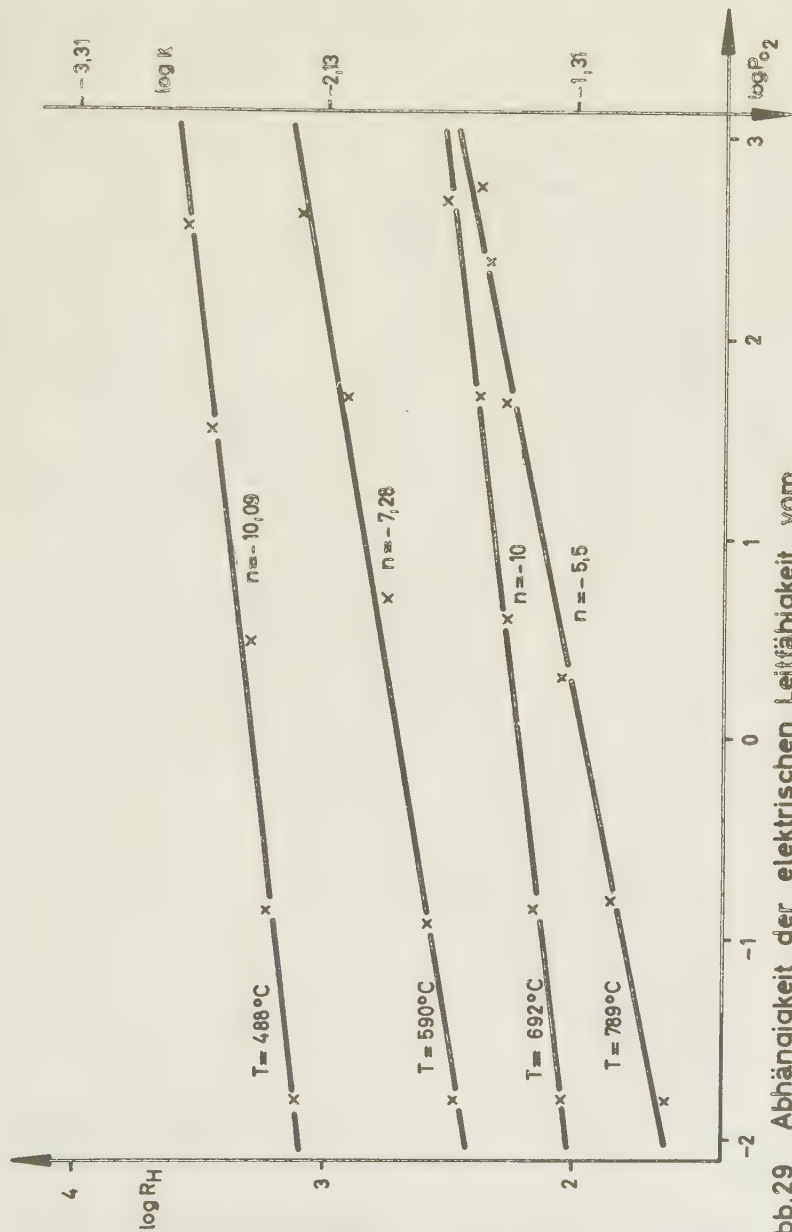


Abb. 29 Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck an ZnFe_2O_4 Leitungstyp: n-Leiter

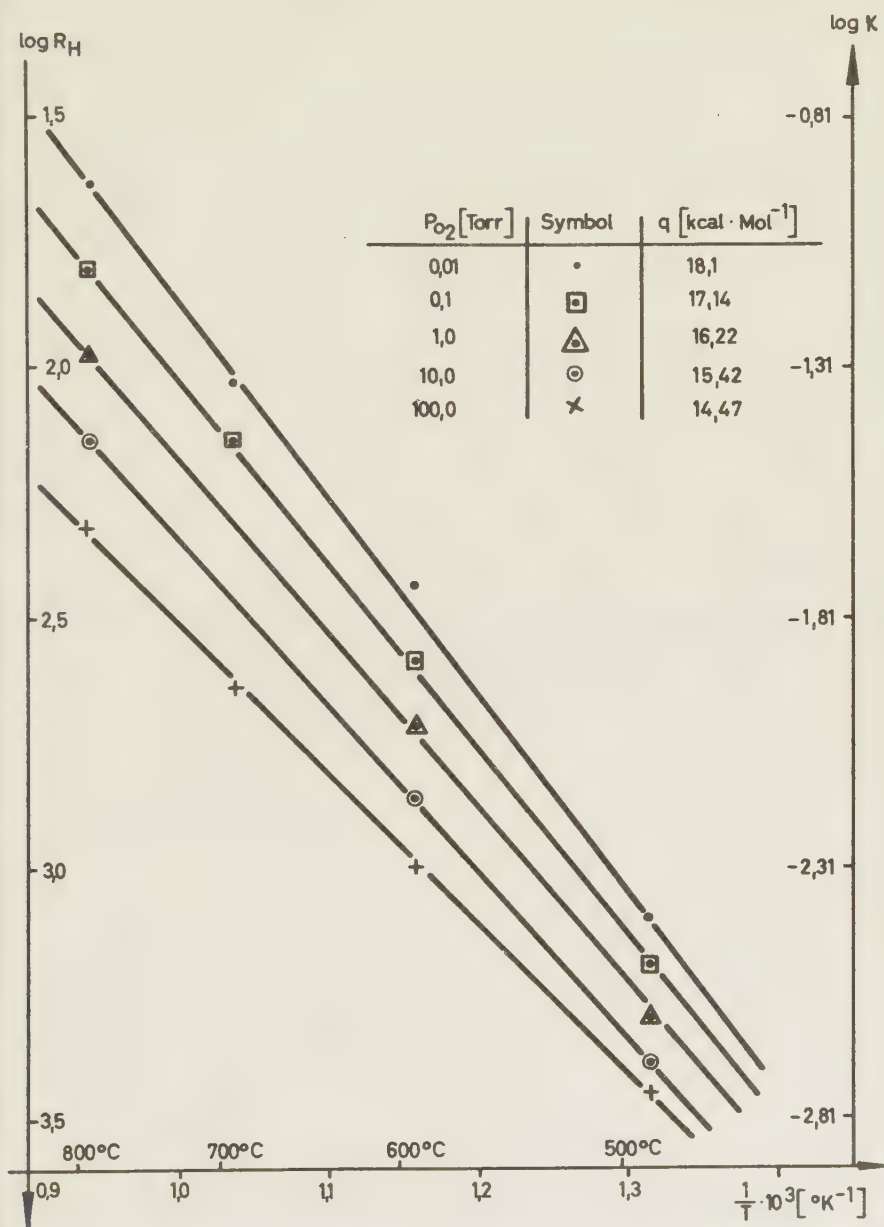


Abb. 30 Temperaturabhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit bei verschiedenen Sauerstoffdrücken an ZnFe_2O_4

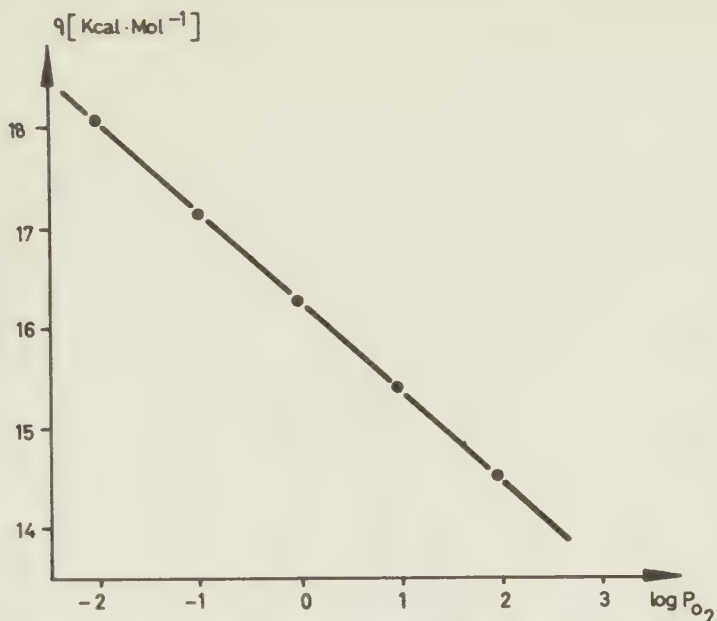


Abb. 31 Scheinbare Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoff = partialdrucks an ZnFe_2O_4

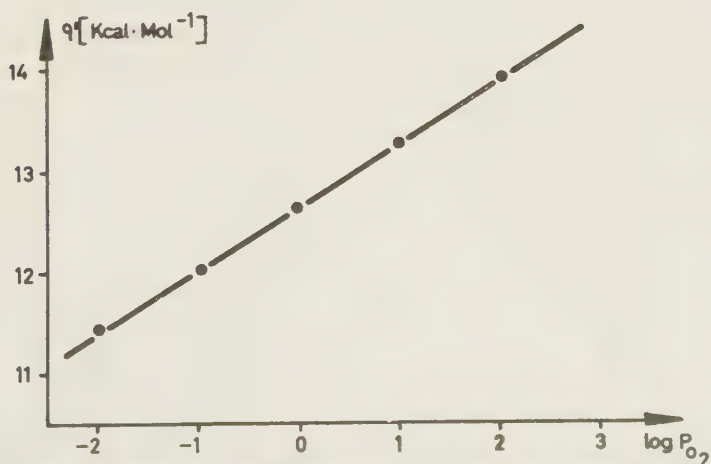
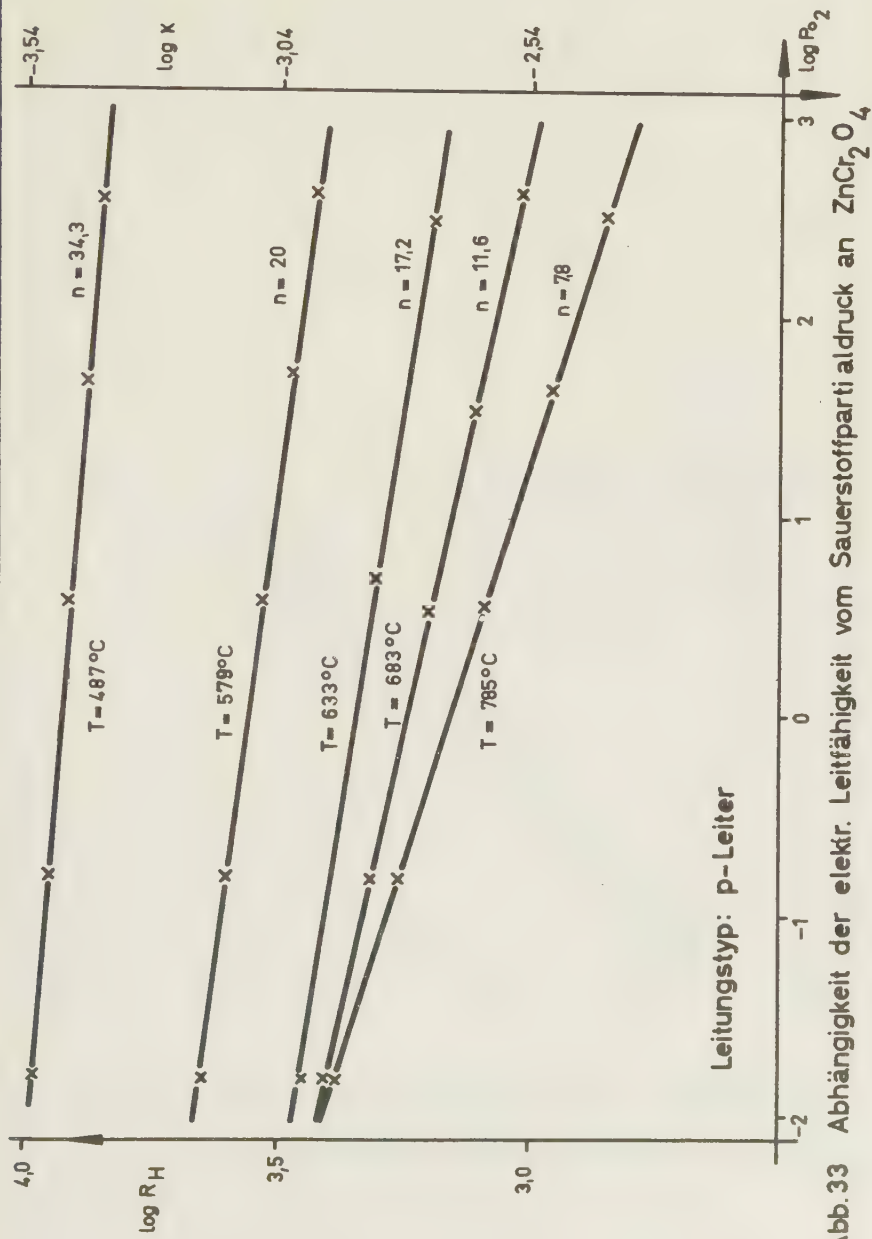


Abb. 32 Scheinbare Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion des Sauerstoff = partialdrucks an ZnCr_2O_4



Abhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck an ZnCr_2O_4

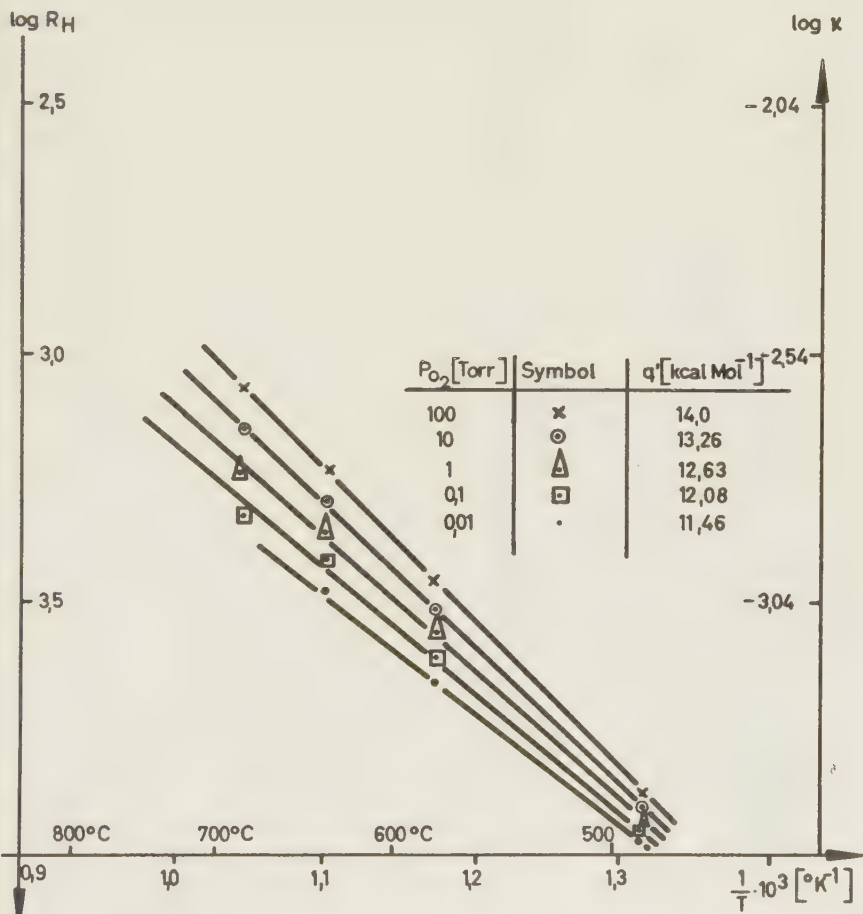


Abb. 34 Temperaturabhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit bei verschiedenen Sauerstoffdrücken an $ZnCr_2O_4$

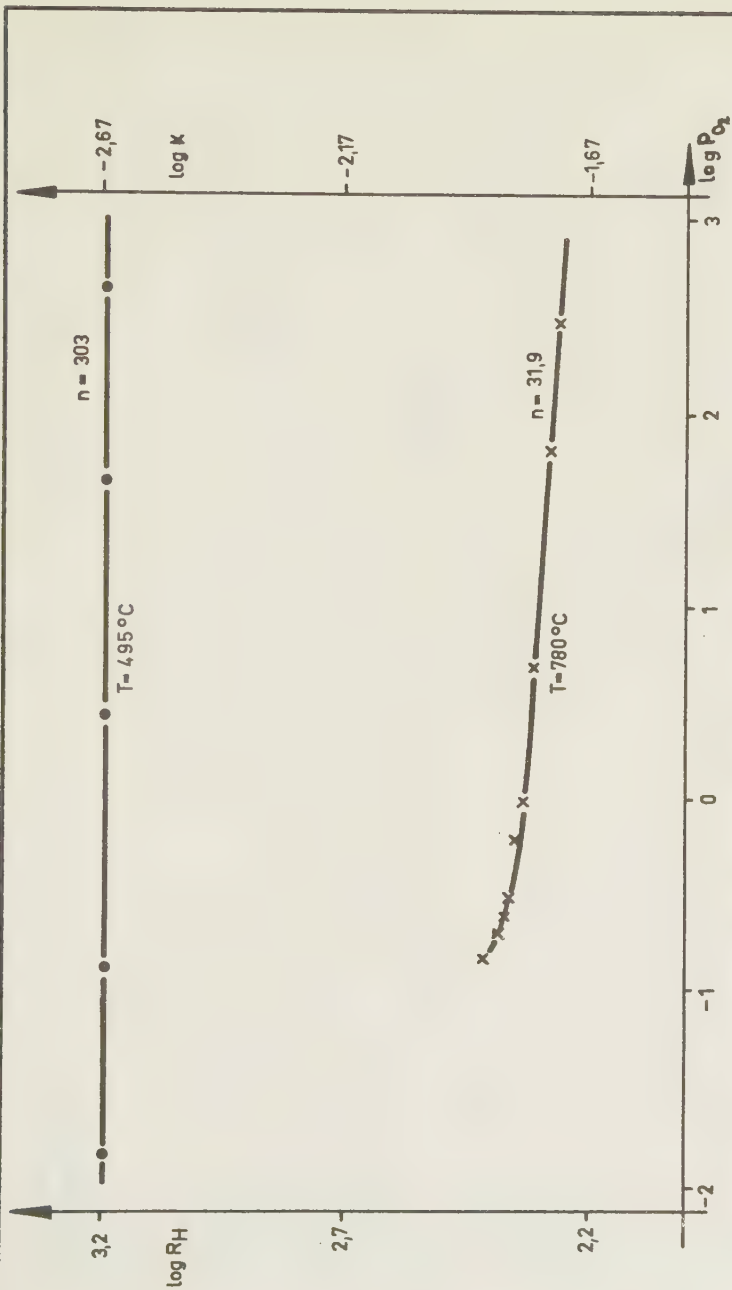


Abb. 35 Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck an CdCr_2O_4
Leitungstyp: p-Leiter

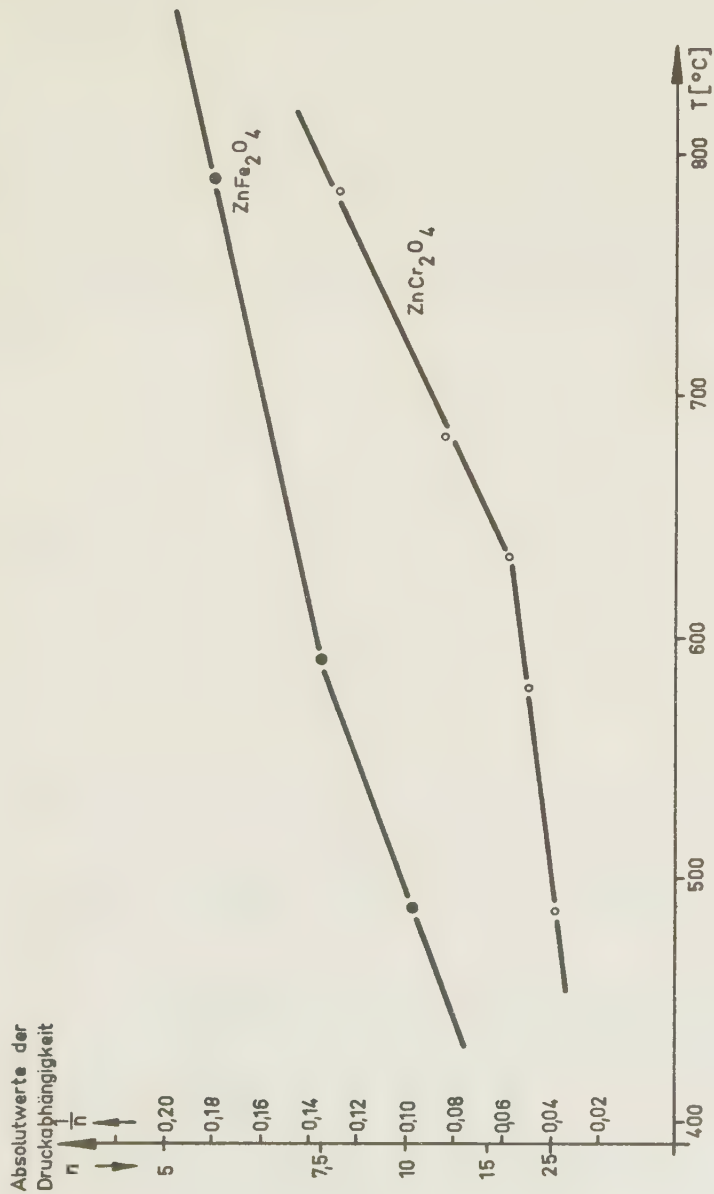


Abb. 36 Druckexponenten der elektrischen Leitfähigkeit als Temperaturfunktion

Die scheinbare Aktivierungsenergie der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ist nach Abbildung 31 eine lineare Funktion des Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks und nimmt mit steigendem Druck im Fall des Zinkferrits ab.

Die an Zinkferrit bei Variation der Sauerstoffpartialdrucke gefundene Zeitabhängigkeit des elektrischen Widerstands trat bei gleichen Untersuchungen an Zink- und Cadmiumchromit nicht auf. Beim Auftragen der Logarithmen der gemessenen Widerstandswerte R_H als Funktion des Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks ergeben sich im Temperaturbereich zwischen 450 und 800°C Geraden, die dem für p-Leiter gültigen Gesetz

$$\frac{1}{R_H} \sim p_{O_2}^{+1/n} \quad (54) \quad \text{wobei } n > 0$$

genügen. Sie sind im Fall des Zinkchromits in Abbildung 33, für Cadmiumchromit in Abbildung 35 dargestellt.

Die mit Hilfe von Gleichung (54) aus

$$n = \frac{-\Delta \log p_{O_2}}{\Delta \log R_H} \quad (55)$$

ermittelten Druckexponenten n sind in den Abbildungen 33 und 35 mit angegeben. Wie beim Zinkferrit, erhält man für Zinkchromit durch Isobarenschnitte für verschiedene Partialdrucke die in Abbildung 34 gezeigten Widerstands-isobaren. Sie genügen im Temperaturbereich zwischen 480 und 680°C der Gleichung (51), und die für die einzelnen Partialdrucke errechneten scheinbaren Aktivierungsenergien sind in Abbildung 34 mit angeführt. Aus der in Abbildung 32 gezeigten Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie vom Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks geht im Fall des Zinkchromits hervor, daß q mit steigendem Logarithmus des Drucks zunimmt.

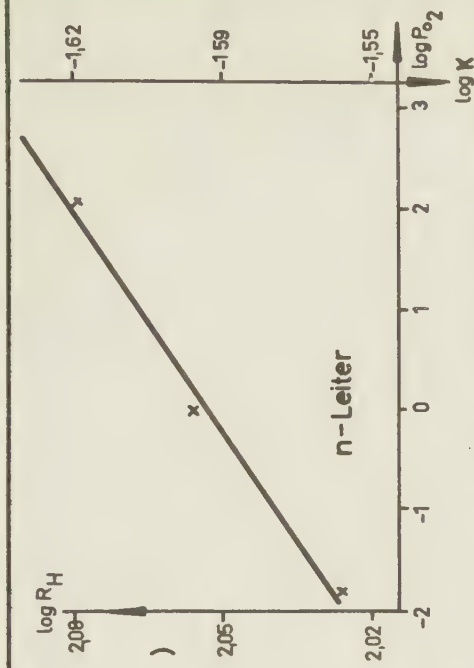
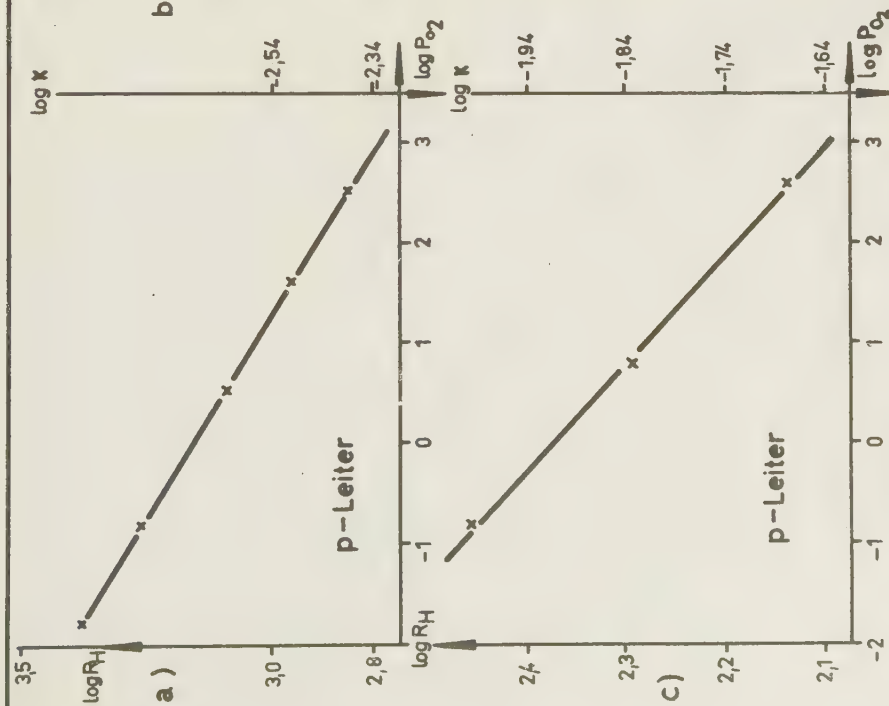
In Abbildung 36 sind nochmals die für Zinkferrit und Zinkchromit erhaltenen Absolutwerte der Druckexponenten n der

elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Celsiustemperatur dargestellt. Sie zeigen eine noch später zu erklärende Abnahme der n -Werte bei wachsender Temperatur.

β.) für Zinkchromit und Zinkferrit mit einem H_2/H_2O -Puffer-
gemisch.

Die überraschenden Ergebnisse der Untersuchungen, die sich durch kurzzeitige Einwirkung eines H_2/H_2O -Puffergemisches bei $702^\circ C$ auf eine Zinkchromitoberfläche ergaben, sind in Abbildung 37 dargestellt. Vor der Einwirkung des Puffergemisches gehorcht Zinkchromit bei $785^\circ C$, wie Abbildung 37a zeigt, der für p -Leiter üblichen Beziehung (54). Die Prüfung des Leitungstyps nach der H_2/H_2O -Puffergemischbehandlung ergab, daß bei Zinkchromit die für n -Leiter gefundene Beziehung (51) erfüllt war, und somit eine später noch zu deutende Inversion im Leitungstyp auftrat. Diese Tatsache wird durch Abbildung 37b verifiziert. Die durch Widerstandsmessung bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks ermittelte Widerstandsgerade, die sich für die 27 Stunden einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzten und zuvor durch Puffergemischbehandlung anreduzierten Probenoberfläche ergab, zeigt in Abbildung 37c die dadurch wieder rückgängig gemachte Leitungstypinversion.

Das Ergebnis der Untersuchungen an einer Zinkferritoberfläche durch H_2/H_2O -Puffergemischbehandlung bei $711^\circ C$ zeigt Abbildung 38. Vor der kurzzeitigen Einwirkung des Gemisches ergab die Prüfung des Leitungstyps die in Abbildung 38a gezeigte Widerstandsgerade und läßt auf die schon früher gefundene n -Leitung schließen. Hierbei wurde entsprechend dem früher beschriebenen Auswertverfahren vorgegangen, da sich auch bei dieser Zinkferritprobe wieder eine Zeitabhängigkeit des elektrischen Widerstands ergab. Aus Abbildung 38b ist ersichtlich, daß bei der Feststellung des Leitungstyps nach Einwirkung des H_2/H_2O -Puffergemisches auf die Probenoberfläche, die beim Zinkchromit gefundene Inversion des Leitungstyps nicht eintrat.



Temperatur Exponent Leistungstyp

a)	T = 785°C	n = 7,8	p-Leiter
b)	T = 790°C	n = -67,4	n-Leiter
c)	T = 790°C	n = 11,1	p-Leiter

Abb. 37 Inversion des Leistungstyps
an $ZnCr_2O_4$

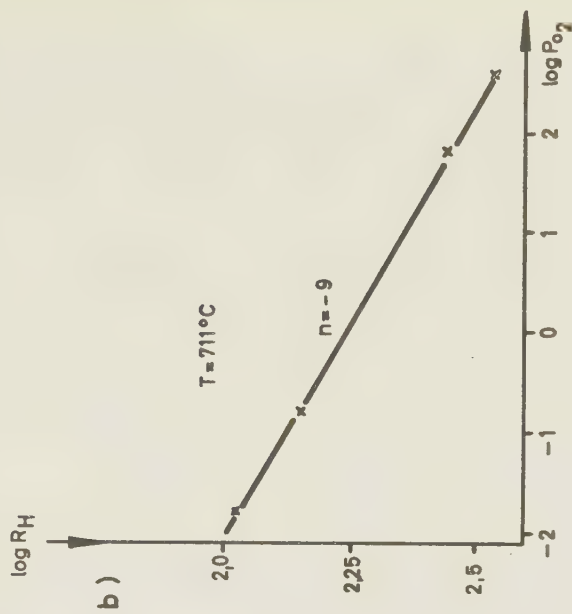
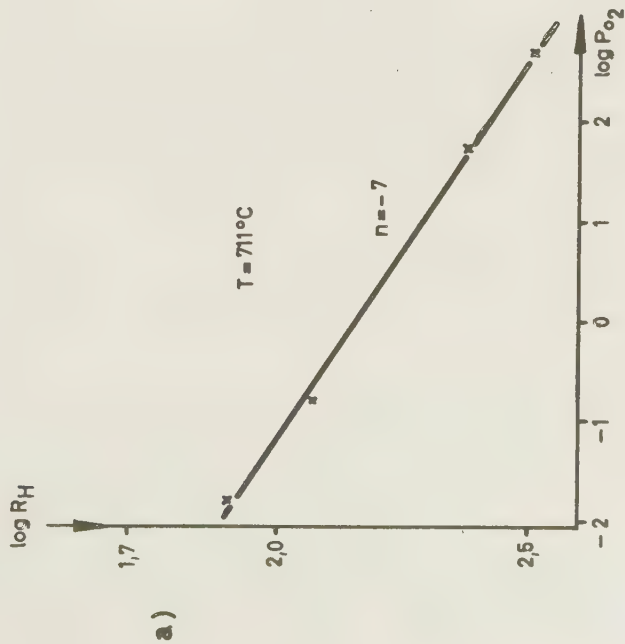


Abb. 38

Untersuchungen zur Inversion des Leitungstyps an Zinkferrit $ZnFe_2O_4$

h.) Fehlerbetrachtungen:

1.) bei Elektronenresonanzuntersuchungen:

Aus Gleichung (45) zur Berechnung der g-Faktoren unserer untersuchten Spinelle ergibt sich als mittlerer relativer Fehler

$$\frac{\Delta g_{\text{eff}}^{\text{St}}}{g_{\text{eff}}^{\text{St}}} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta g_{\text{Rad}}^{\text{Rad}}}{g_{\text{Rad}}^{\text{Rad}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}}{v_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta v_{\text{Prot}}^{\text{St}}}{v_{\text{Prot}}^{\text{St}}}\right)^2}$$

Der relative Größtfehler der effektiven g-Faktoren errechnet sich gemäß der Gleichung

$$\frac{\Delta g_{\text{eff}}^{\text{St}}}{g_{\text{eff}}^{\text{St}}} = \pm \left(\frac{\Delta g_{\text{Rad}}^{\text{Rad}}}{g_{\text{Rad}}^{\text{Rad}}} + \frac{\Delta v_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}}{v_{\text{Prot}}^{\text{Rad}}} + \frac{\Delta v_{\text{Prot}}^{\text{St}}}{v_{\text{Prot}}^{\text{St}}} \right)$$

Aus Formel (49) erhält man als mittleren absoluten Fehler der Linienbreite

$$\Delta(\Delta H) = \pm 2,35 \cdot \sqrt{\left(\Delta v_{\text{Prot}}^{\text{I}}\right)^2 + \left(\Delta v_{\text{Prot}}^{\text{II}}\right)^2}$$

Die mittleren absoluten Fehler der Linienbreiten sind speziell für die Resonanzlinien des verschieden mit Sauerstoff vorbehandelten Zinkchromits in den Abbildungen 15, 16 und 17 mit angegeben. Für die mittleren relativen Fehler der gemessenen g-Faktoren dieser Resonanzkurven ergab sich mit $\frac{\Delta g_{\text{Rad}}^{\text{Rad}}}{g_{\text{Rad}}^{\text{Rad}}} \approx 10^{-4}$

für $\frac{\Delta g_{\text{St}}^{\text{St}}}{g_{\text{St}}^{\text{St}}} \approx 0,6 \text{ ‰}$, d.h. die Ungenauigkeit der Messung wirkt sich hier erst auf die 4. Dezimale der angegebenen g-Faktoren aus.

Bei den Resonanzlinien des Zinkferrits betragen die ermittelten relativen Größtfehler der effektiven g-Faktoren etwa $\pm 5 \text{ ‰}$, da die Nulldurchgänge dieser derivierten Absorptionskurven nicht so scharf als die des Zinkchromits sind.

2.) bei Leitfähigkeitsuntersuchungen:

Eine eingehende Diskussion der bei Leitfähigkeitsmessungen auf-

tretenden Meßfehler wurde vom Verfasser (99) an anderer Stelle gegeben. Wir wollen uns daher darauf beschränken, die relativen Größtfehler unserer Meßfehler mitzuteilen.

Für die relativen Größtfehler der einzelnen Sauerstoffpartialdrucke ergaben sich im Druckbereich zwischen 10^{-4} und 650 Torr folgende Werte:

Sauerstoffpartialdruck P_{O_2} [Torr]	relativer Größtfehler	Druckmeßgerät
650 bis 20	$< \pm 0,5\%$	Hg-manometer
20 bis 2	$\pm (1 \text{ bis } 5)\%$	" "
$1,5 \cdot 10^{-1}$ bis 10^{-4}	$\pm 0,1\%$	Molekular- druckvakuum- meter

Der relative Größtfehler der Meßtemperatur, die sich durch Ermittlung der Thermospannung mit einem Kompensationsapparat ergab, lag im Meßbereich zwischen 400 und 800°C unter $\pm 0,5\%$. Für die Widerstandsmessungen erhielten wir als relativen Größtfehler $\pm 0,25\%$ und derjenige der elektrischen Leitfähigkeit betrug $\pm 1,8\%$.

Die Abschätzung für den relativen Größtfehler der Absolutwerte der Druckexponenten für Zinkchromit und Zinkferrit lieferte $\frac{\Delta n}{n} = \pm 13\%$ und für die scheinbare Aktivierungsenergie ergab sich als relativer Größtfehler $\frac{\Delta q}{q} = \pm 3,5\%$.

D.) Diskussion der Meßergebnisse.

a.) bei Elektronenresonanzuntersuchungen

1.) für paramagnetische Resonanz.

Bestimmend für die paramagnetische Resonanz ist die Wirkung des kristallelektrischen Feldes (KeF) auf den Grundterm der im Spinellgitter vorhandenen Übergangsmetallionen. Bei paramagnetischem Zink- und Cadmiumchromit befinden sich im Gitter, je nach Gasvorbehandlung der Proben, Chromionen verschiedener Wertigkeitsstufe fast ausschließlich auf B-Plätzen. Das KeF

wird durch die negativ geladenen Sauerstoffionen hervorgerufen. Am Ort der paramagnetischen Chromionen liegt im Fall des Zinkchromits ein KeF von kubischer Symmetrie vor, da der Sauerstoffparameter den Idealwert $u = 0,375$ besitzt. Oft tritt durch Dehnung oder Stauchung längs einer vier- oder dreizähligen Achse des Oktaeders neben der kubischen Symmetrie, noch eine tetragonale, trigonale oder rhombische Komponente des KeF in Erscheinung. Leichte tetragonale Verzerrungen der Gitter kommen vielleicht, wegen des Jahn-Teller-Effektes, bei Spinellen häufig vor und sind sicherlich auch beim Cadmiumchromit vorhanden. Hier weicht der Sauerstoffparameter $u = 0,385$, der die Lage der Sauerstoffionen im Spinellgitter festlegt, nach WYCKOFF (100) stark vom Idealwert ab (vergl. theor. Betrachtungen S. 12 - 13).

Die Wirkung des KeF auf den Grundterm der freien Chromionen hängt von der Stärke und Symmetrie des Feldes ab. Ionen der Übergangsmetalle der 4. Periode, der auch die Chromionen verschiedener Wertigkeitsstufe angehören, sind, wegen der geringen Abschirmung durch äußere Elektronenschalen, einem KeF mittlerer Stärke direkt ausgesetzt. Hierbei wird die L-S-Kopplung gebrochen, und L und S präzedieren unabhängig voneinander um die KeF-Achse. Der Gesamtdrehimpuls J verliert seine Bedeutung, und die einzelnen Energieterme der paramagnetischen Ionen sind durch die magnetischen Quantenzahlen M_L und M_S charakterisiert.

Neben der verhältnismäßig großen Aufspaltung der einzelnen M_L -Niveaus von der Größenordnung $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$, bleibt eine $(2S+1)$ -fache Spinrentartung erhalten. Diese kann, außer beim Anlegen eines äußeren Feldes H_0 , auch im KeF über die L-S-Kopplung teilweise aufgehoben werden. Die dadurch bereits im Feld $H_0 = 0$ mögliche Nullfeldaufspaltung beträgt etwa bis zu 3 cm^{-1} und äußert sich in einer Feinstruktur der Resonanz.

Nach dem Theorem von Kramers kann jedoch über die L-S-Kopplung bei paramagnetischen Ionen mit halbzahligen Spinwert, wie z. B. beim Cr^{3+} mit $S = 3/2$, die Spinrentartung nicht völlig aufgehoben werden. Stets bleibt in solchen Fällen

ein zweifach entarteter Grundterm erhalten. Paramagnetische Resonanz ist dabei stets möglich, da dieses Dublett durch das äußere Feld H_0 eine Aufspaltung erfährt. Bei ganzzahligem Spin kann es vorkommen, daß ein Spinsingulett zutiefst liegt und paramagnetische Resonanz unmöglich wird, sofern $h\nu$ kleiner als der energetische Abstand des einzelnen Singulettts ist.

Ist unter dem Einfluß der kubischen Komponente des KeF der Grundzustand des paramagnetischen Ions im Kristallgitter ein Bahnsingulett und der Abstand zum nächsten Bahnterm groß gegen die Spin-Bahn-Wechselwirkung, so wird das Bahnmoment durch das KeF nahezu ausgelöscht (quenched). Der Magnetismus der Elektronenhülle ist dann reiner Spinmagnetismus, und der isotrope spektroskopische Aufspaltungsfaktor besitzt den g-Faktorwert 2 des freien Elektrons.

Wegen der L-S-Kopplung können aber z.B. beim Cr^{3+} -ion dem Bahnsingulett noch Bahnanteile höherer Terme beigemischt werden, die wegen ihrer energetischen Lage wenig zu dessen Magnetismus beitragen. Je nach Stärke der Bahnbeimischungen ergeben sich dadurch g-Faktorwerte, die von dem Wert 2 mehr oder minder stark abweichen. Als Beispiel sei für das Cr^{3+} -ion $g \approx 1,97 - 1,98$ angeführt.

Die Berücksichtigung der L-S-Kopplung bewirkt ferner, daß beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds ein zusätzliches und diesem proportionales inneres Feld auftritt. Seine Richtung ist von der des äußeren Felds verschieden, und seine Komponenten in Richtung der KeF-Hauptachse hängen von der Größe und Richtung des KeF, von der Ionenart und der Orientierung des äußeren Felds H_0 ab. Der Elektronenspin stellt sich deshalb in die Resultierende von innerem und äußerem Feld ein, und diese ist die Quantisierungsachse. Bei Einkristallen liefert die magnetische Anisotropie einen anisotropen g-Faktor, und die Linienbreite wird ebenfalls anisotrop. Bei tetragonaler KeF-Symmetrie, wie sie sicher beim Cadmiumchromit vorliegt, wird $g_x = g_y = g_{\perp}$ und $g_z = g_{\parallel}$. Hierbei entsprechen $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ Fällen, bei denen H_0 parallel und senkrecht zur Symmetrieachse des tetragonalen KeF angelegt wird. Bei rein kubischer Symmetrie des KeF im Zinkchromitfall, erhält man

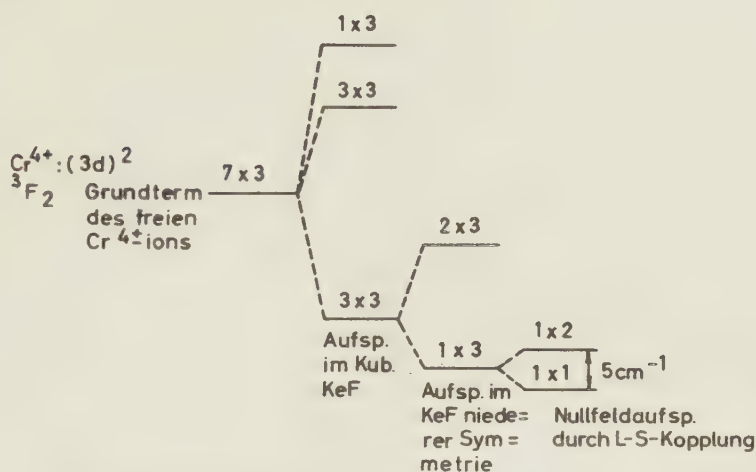


Abb.39 Term-aufspaltung bei Cr^{4+}

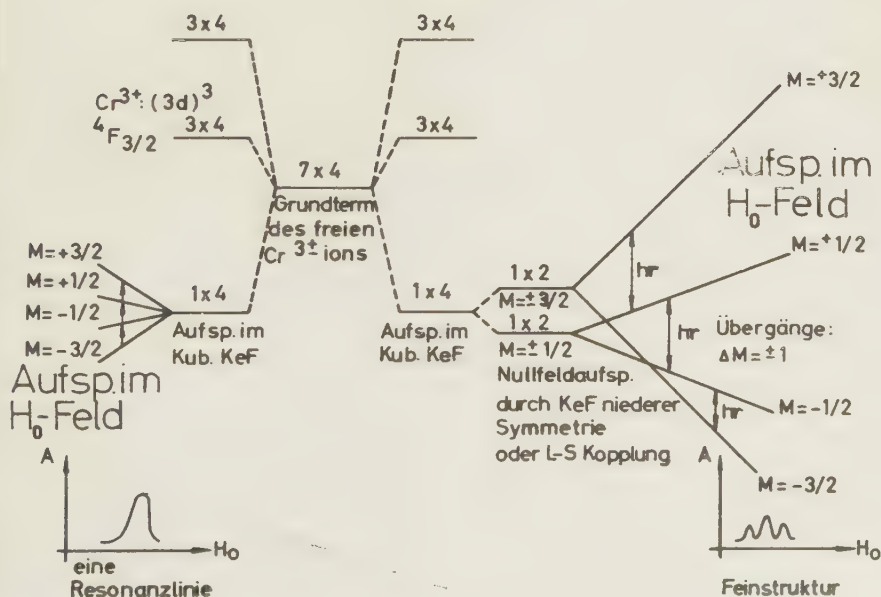


Abb.40 Term-aufspaltung bei Cr^{3+}

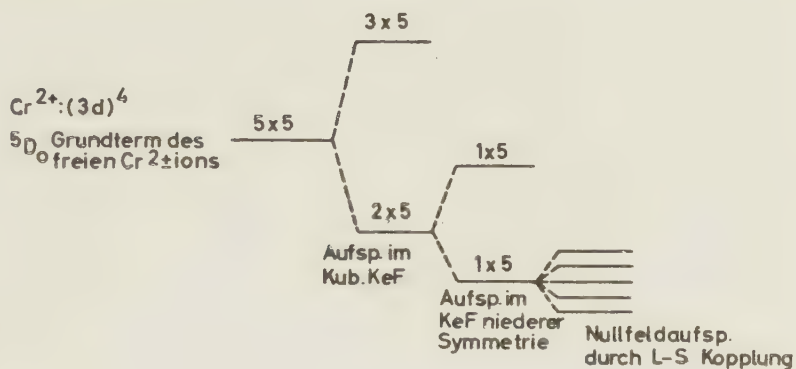


Abb. 41 Termaufspaltung bei Cr^{2+}

$$g_{\perp} = g_{\parallel}.$$

Nach BETHE (116) lassen sich die, wegen der verschiedenen Symmetrien des KeF , vorkommenden Energietermaufspaltungen gruppentheoretisch ermitteln. In den Abbildungen 39 - 41 sind die für unsere qualitative Diskussion erforderlichen Termaufspaltungen für Chromionen verschiedener Wertigkeitsstufe dargestellt. Nähere, aber sehr voneinander abweichende Angaben, über die Termlagen findet man bei LOW (117), INGRAM (118) oder BOWERS und OWEN (119). In den Abbildungen 39 - 41 sind, außer der Angabe über die Zahl der 3d-Elektronen, auch die Grundzustände der freien Ionen mit angeführt. Die Gesamtentartung eines Terms ist als Produkt von Bahn- und Spin-entartung angegeben. Befinden sich die Chromionen auf A-Plätzen, d.h. liegt tetraedrische Sauerstoffionenumgebung vor, so kehren sich die angegebenen Termaufspaltungen gerade um.

Bei paramagnetischer Resonanz des Zinkchromits erklärt sich die Resonanzlinie durch Anwesenheit von Cr^{3+} -Ionen auf B-Plätzen. Eine Verzerrung des Spinellgitters dürfte in Übereinstimmung mit röntgenographischen Befunden nicht vorliegen. Die Cr^{3+} -Ionen sind einem kubischen KeF ausgesetzt. Wegen der in diesem Fall nicht auftretenden Nullfeldaufspaltung, ist auch bei Zinkchromiteinkristallen keine Feinstruktur zu erwarten. Der spektroskopische Aufspaltungsfaktor sollte keine Anisotropie zeigen. Bei polykristallinen Zinkchromitproben zeigt der gemessene spektroskopische Aufspaltungsfaktor von 1,98 gute Übereinstimmung mit den bei Einkristallen von Chrom (III)-verbindungen gefundenen Meßergebnissen. Wegen der schwachen L-S-Kopplung weicht der gefundene Meßwert nur wenig vom g-Faktor des freien Elektrons ab (siehe Tab. S. 67 und S. 76).

Die im Vergleich zum Cadmiumchromit sich ergebende schmale Linie von $\Delta H = 180$ Oersted deutet auf fehlende Anisotropieverbreiterung hin, welche durch ein axiales Feld von tetrago-naler oder trigonaler KeF -Symmetrie hervorgerufen würde (siehe S. 75). Fehlgeordnete Cr^{2+} - und Cr^{4+} -Ionen neben Cr^{3+} -Ionen auf B-Plätzen wären bei Zinkchromitpolykristallen höchstens im Millimeterwellengebiet durch paramagnetische Resonanz auffind-

bar, wenn auf sie ein axiales Feld wirken würde. Da diese Voraussetzung jedoch nicht erfüllt sein dürfte, ist die Auffindung von Cr^{4+} und Cr^{2+} -Ionen neben Cr^{3+} -Ionen die fehlgeordnet B-Plätze besetzen, bei Zinkchromit äußerst unwahrscheinlich.

Die paramagnetische Resonanz der bei 1050°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $P_{\text{O}_2} = 160$ Torr hergestellten polykristallinen Cadmiumchromitprobe entsteht ebenfalls durch Cr^{3+} -Ionen auf B-Plätzen. Da auf diese jedoch außer dem rein kubischen KeF auch die Komponente des KeF tetragonaler Symmetrie wirkt, liegt hier Nullfeldaufspaltung vor. Eine Feinstruktur der Resonanz in Form von drei Resonanzlinien, die den Übergängen $\Delta M = \pm 1$ entsprechen, und eine Anisotropie des spektroskopischen Aufspaltungsfaktors sind bei Cadmiumchromiteinkristallen zu erwarten. Bei den von uns untersuchten Cadmiumchromitpolykristallen äußert sich die Anisotropie in einer Zunahme des spektroskopischen Aufspaltungsfaktors von 1,98 auf 2,045 (siehe Tab. S. 67 und S. 76). Dies ist ein aus $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ nach der Beziehung

$$g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cdot \cos^2 \phi + g_{\perp}^2 \cdot \sin^2 \phi} \quad (56)$$

zusammengesetzter Wert, wobei ϕ der Winkel ist, den das äußere Magnetfeld H_0 mit der Symmetrieachse des KeF bildet.

Die Feinstruktur bei der Resonanz des Cadmiumchromits war vermutlich wegen des polykristallinen Materials nicht sichtbar. Statt dessen erhält man als Folge der Anisotropie jedoch ein Anwachsen der Linienbreite um mehrere hundert Oersted, so daß der Wert von $\Delta H = 857$ Oersted nicht überrascht (siehe Tab. S. 67).

Da sich g-Faktoren und Linienbreiten der Cadmiumchromitproben, die einer Gasbehandlung bei Sauerstoffpartialdrücken $p_{\text{O}_2} = 160$ Torr und $p_{\text{O}_2} = 3,4 \cdot 10^{-22}$ Torr ausgesetzt waren, nicht ändern, kann bei nicht zu großer Nullfeldaufspaltung im Fall der Cr^{3+} -Resonanz der Schluß gezogen werden, daß die kurzzeitige Einwirkung des $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisches auf die Chromitoberflächen

nicht die gesamte Innenphase des Materials erfaßt. Es wird sich vielmehr um einen Oberflächeneffekt handeln. Die Resonanz der durch Reduktion entstandenen Cr^{2+} -Ionen auf B-Plätzen sollte, wegen der Nullfeldaufspaltung in fünf Singulettts vom ungefähren Abstand 2 cm^{-1} , vielleicht im Millimeterwellengebiet auffindbar sein. Dazu sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Längere Behandlung des Cadmiumchromits durch Sauerstoff vom Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 349 \text{ Torr}$ hat eine noch stärkere tetragonale Verzerrung des Spinellgitters zur Folge und äußert sich durch eine nochmalige Erhöhung des g-Faktorwerts auf 2,141. Möglicherweise ist durch diese Behandlung bei 600°C Diffusion einiger Cr^{4+} -Ionen auf A-Plätze erfolgt. Durch rasches Abkühlen können die fehlgeordneten Cr^{4+} -Ionen in tetraedrischer Sauerstoffionenumgebung eingefroren sein und ergeben deshalb vielleicht bei der Resonanz im X-Band eine zusätzliche Linienverbreiterung. Sie zeigt sich in unserem Fall auch durch Anwachsen der Linienbreite von 857 auf 1022 Oersted (siehe Tab. S. 67).

COSSEE und VAN REIJEN (121) konnten ebenfalls bei paramagnetischen Resonanzuntersuchungen an mit CrO_3 getränkten und anschließend reduzierten Trägern von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Spinellstruktur eine breite Resonanzlinie von etwa 600 Gauß der Anwesenheit von Cr^{4+} -Ionen auf A-Plätzen zuordnen.

2.) für ferrimagnetische Resonanz.

Die ferrimagnetische Resonanz der bei 160 Torr hergestellten Zinkferritprobe erklärt sich durch die Anwesenheit von Fe^{3+} und fehlgeordneten Fe^{2+} -Ionen, die überwiegend B-Plätze besetzen dürften. Ein Hinweis dafür, daß auch ein geringer Prozentsatz von Fe^{2+} -Ionen an der Resonanz teilnimmt, ist durch den gemessenen Wert des effektiven g-Faktors von 2,044 gegeben (siehe S. 67). Falls im Spinellgitter keine fehlgeordneten Fe^{2+} -Ionen vorhanden sind und die Zinkferritprobe ideal stöchiometrische Zusammensetzung mit normaler Struktur hat, muß der gemessene effektive g-Faktor den Wert des g-Faktors

des Fe^{3+} -Ions zeigen. Da als Grundzustand des Fe^{3+} -Ions ein S-Zustand vorliegt und somit kein Bahnmoment vorhanden ist, sollte dieser mit dem relativistisch korrigierten Wert des g-Faktors des freien Elektrons von 2,0023 identisch sein.

Der gemessene effektive g-Faktor eines ferrimagnetischen Stoffes setzt sich nach Gleichung (14) aus zu verschiedenen magnetischen Ionen des Gitters gehörenden Anteilen zusammen. Man muß daher annehmen, daß der gefundene Wert von 2,044 sich aus den Beiträgen der Fe^{3+} und Fe^{2+} -Ionen zusammensetzt, die durch Produkte von Anteil und g-Faktor der entsprechenden Ionenart gegeben sind. Für den g-Faktor des Fe^{2+} -Ions gilt dabei der aus Messungen an Magnetit von HIRONE, WATANABE, MIZUMO und TSUYA (120) gefundene Wert von $2,08 \pm 0,08$.

Die Möglichkeit, daß bei dieser Probe auch ein geringer Bruchteil von Fe^{3+} oder Fe^{2+} -Ionen auf A-Plätzen an der Resonanz teilnimmt, muß auf Grund des durch magnetische Untersuchungen festgestellten magnetischen Moments von 0,72 Bohrschen Magnetonen mit in Betracht gezogen werden. Nach BERTAUT (28) ist dies durchaus möglich, da Zinkferrit bis zu 20% invers und durch negative AB-Wechselwirkung der magnetischen Ionen ferrimagnetisch werden kann.

Die Behandlung des Zinkferrits mit Sauerstoff vom Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 349$ Torr und einem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisch zeigt Abweichungen der effektiven g-Faktoren vom Wert 2,044. Durch langsames Aufheizen und Tempern der Proben vor der eigentlichen Gasbehandlung bei 610°C und 10^{-2} Torr, wird jeweils das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionenverhältnis gegenüber dem ursprünglich vorhandenen etwas verändert.

Das Einwirken des Sauerstoffs hat eine Oxydation fehlgeordneter Fe^{2+} -Ionen zur Folge, die von der Probenoberfläche zur Innenphase hin fortschreitet. Dieser Zustand kann durch anschließendes Einfrieren, indem man die Probe in der Sauerstoffatmosphäre rasch abkühlt, mittels Elektronenresonanz aufgezeigt werden. Die gute Übereinstimmung des gefundenen

effektiven g-Faktorwertes von 2,002 mit dem zu erwartenden Wert des g-Faktors der Fe^{3+} -Ionen von 2,0023 ist offensichtlich (siehe Tab. S. 67).

Bei der kurzen Einwirkungszeit des $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisches von 6 Minuten auf eine Zinkferritprobe zeigt der gemessene effektive g-Faktor den Wert 2,006 (siehe S. 67). Offenbar war die Zeit des Einwirkens auf die Probe zu kurz, um einen großen Effekt zu erhalten, der die Änderung des Fehlordnungsgrads und eine starke Zunahme von reduzierten Fe^{3+} -Ionen deutlich widerspiegelt. Es muß sich um eine leichte Reduktion der Fe^{3+} -Ionen an der Oberfläche handeln, die wegen der kurzen Einwirkungszeit die Innenphase des Materials nicht berührt. Durch das Abpumpen des Gemisches und rasches Abkühlen kann, wie der gemessene effektive g-Faktor zeigt, ein Teil der entstandenen Fe^{2+} -Ionen an der Probenoberfläche wieder zu Fe^{3+} -Ionen oxydiert worden sein.

Zur Deutung der breiten Resonanzlinie von 1287 Oersted für die bei 160 Torr hergestellte Zinkferritprobe (siehe Tab.S.67), müssen mehrere gleichzeitig wirkende und schon in den Abschnitten S. 30 - 40 näher behandelte Relaxationsmechanismen berücksichtigt werden. Die Hauptursache der breiten Linie dürfte in der Streuung der Walker'schen 110-mode in Spinwellen vom mittleren k-Gebiet zu suchen sein. Diese Spinwellenstreuung kann durch magnetische Inhomogenitäten als Folge der unregelmäßigen Ionenverteilung im Gitter oder durch die als Streuzentren wirkenden Mikrorisse und Luftporen des Materials möglich werden. Abscheidungen einer 2. Phase in Form von Fe_3O_4 -Spuren oder vereinzelte Mikrobereiche nicht vollständig durchreagierten Materials, sind bei den Betrachtungen nicht auszuschließen, da auch diese nach BLUM, ZNEIMER und ZLOTNICK (85) Zentren zur Spinwellenstreuung darstellen.

Der von WHITE (70) bei Ferriten mit bestimmten Übergangsmetallionen in Erwägung gezogene Relaxationsmechanismus über die Spin-Bahn-Wechselwirkung, dürfte im Fall des Zinkferrits nicht zutreffen. Mit wachsender Fe^{2+} -Ionenzahl tritt nämlich, statt der zu erwartenden Linienverbreiterung, eine stark auf-

fallende Linieneneinengung um etwa 75% ein. Ob sich diese mit Hilfe des Dipole-Narrowing-Effekts von GESCHWIND und CLOGSTON (77) erklären läßt, (siehe S. 41), kann im Augenblick noch nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden. Zu dieser Aussage berechtigende Versuche, die die Ermittlung der Feldinhomogenität auf Grund von Magnetisierungsmessungen bei Behandlung mit Gasen von verschiedenem Sauerstoffpartialdruck möglich machen und weitere Linienbreitenmessungen an verschieden vorbehandelten Ferritproben sind erforderlich und derzeit im Gang. Die Frage, in wie weit dieser Effekt mit der normalen oder inversen Struktur des Ferritmaterials in Zusammenhang steht, kann erst bei weiteren Versuchsergebnissen entschieden werden.

Im Fall des mit verschiedenen Gasen vorbehandelten und hochporösen Nickelferrits zeigt der unkorrigierte effektive g -Faktor sehr hohe Werte bei X-Bandmessungen.

Im K-Band gefundene Meßergebnisse spiegeln die auch von zahlreichen anderen Autoren gefundene Abnahme der g -Faktoren mit wachsender Frequenz wider. Die hohen Werte von 2,69 bzw. 2,65 für das Ni^{2+} -ion auf B-Plätzen im X-Band sind auf das die Messungen besinträchtigende Porositätsfeld zurückzuführen (siehe Tab. S. 67). Eine Korrektur der g -Faktoren von verschieden mit Gasen vorbehandelten Nickelferriten liefert innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte, so daß die Frequenzabhängigkeit der effektiven g -Faktoren des Nickelferrits nahezu beseitigt werden konnte. Die Abweichungen vom g -Faktor des freien Elektrons sind beim Ni^{2+} -ion auf starke Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen, da in oktaedrischer Umgebung von Sauerstoffionen beim Grundzustand des Ni^{2+} -ions kein Bahnsingulett zu tiefst auftritt. Abweichungen von etwas höher liegenden und von OKAMURA, TORIZUKA und KOJIMA (111) gefundenen Meßwerten sind sicher auf den wegen der verschiedenen Gasbehandlung schwankenden Anteil von auftretenden Fe^{2+} -ionen zurückzuführen.

Die hohen Linienbreiten zwischen 1200 und 1400 Oersted (siehe Tab. S. 67) stellen bei Messungen an polykristallinem Nickelferrit mit einem Porositätsgrad von 38% keine Überraschung dar.

BLUM, ZNEIMER und ZLOTNICK (85) stellten die Abhängigkeit der Linienbreite des Nickelferrits als Funktion der Sinter-temperatur bei normaler Atmosphäre fest und fanden bei 1100°C Werte zwischen 1300 und 1400 Oersted. Diese Werte zeigen mit den von uns gefundenen Versuchsergebnissen gute Übereinstimmung. Für die Relaxation dürfte überwiegend der Einfluß der Porosität und die Anisotropieverbreiterung im Schlömann'schen Sinn verantwortlich sein. Sie erfolgt wegen der Spinwellenstreuung im mittleren k-Gebiet an verschiedenen Bereichen im Materialinnern, die Luftporen, Spuren von ab-geschiedenen 2. Phasen, Mikrokorn Grenzen auf Grund der Kristallanisotropie oder Feldinhomogenitäten sein können.

Noch ungeklärt ist das starke Anwachsen der Linienbreite bei der Meßfrequenz 23,9 KMHz. Offensichtlich dürfte dies auf einer noch nicht berücksichtigten Frequenzabhängigkeit der Linienbreite beruhen.

b.) bei Leitfähigkeitsuntersuchungen.

Zur Erklärung des Leitfähigkeitsverhaltens oxydischer Halb-leiter mit komplizierter Struktur gibt es bisher nur sehr wenig brauchbare theoretische Ansätze. Schon MORIN (122), der vor einiger Zeit an Hand eines speziellen Bändermodells den Versuch machte, das Leitfähigkeitsverhalten einfacher 3d-Metalloxyde wie NiO oder Fe_2O_3 zu erklären, deutete die Schwierigkeiten an, die bei Diskussionen über Leitungsmechanis-men in Oxydverbindungen mit Spinell-, Granat- oder Perovskit-struktur auftreten.

Hiernach beschränkt sich bei diesen oxydischen Halbleitern der Übergangsmetalle des Cr, Mn, Fe, Co oder Ni der Leitungs-mechanismus hauptsächlich auf das äußerst schmale 3d-Band bzw. auf die schon als lokalisiert anzusehenden d-Terme der Übergangsmetallionen. Die Beweglichkeit der Ladungsträger dürfte nach Abschätzungen von Morin, da extrem schmale Band-breite sehr hoher effektiver Masse und geringer Beweglichkeit gleichkommt, etwa 10^{-7} bis $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ betragen. Erst in jüngster Zeit konnten BELOV und SVIRINA (123) durch Halleffekt-

untersuchungen an Einkristallen und polykristallinen Proben von Mangan- und Nickel-Zinkmischferriten in der Nähe des Curiepunktes zeigen, daß es sich hierbei wegen des negativen Vorzeichens des Hallkoeffizienten um Elektronenleitung handelt und die Beweglichkeiten etwa in der Größenordnung 10^{-2} bis $10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ liegen. JONKER (124) fand ferner mittels Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen bei einer Reihe von Mischferriten des Kobalts $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ Beweglichkeiten zwischen 10^{-8} und $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und erklärte deren Halbleitereigenschaften durch ein von üblichen Halbleitern abweichendes Energieniveauschema. Demnach bewegen sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes die Ladungsträger nicht mehr frei durch den Kristall, sondern der schon von VERWEY und Mitarbeitern (23) (125) am Beispiel des Magnetits vorgeschlagene Ladungsträgeraustausch von Ion zu Ion scheint sich immer mehr durchzusetzen. Vom Verfasser (99) wurde an anderer Stelle durch ausführliche Betrachtungen gezeigt, daß es sich bei Spinellen um eine Valenzwechselwirkung zwischen Ionen verschiedener Wertigkeitsstufe, die jedoch dem gleichen Element angehören, auf kristallographisch äquivalenten B-Plätzen des Gitters handeln dürfte.

Die noch im Anfangsstadium steckenden Versuche, für Leitungsmechanismen komplizierter Oxyde mit Spinellstruktur brauchbare Erklärungen zu finden, wollen wir auf Cadmium- und Zinkchromit sowie auf Zinkferrit, unter Zuhilfenahme der bei Mikrowellenuntersuchungen an diesen Materialien gewonnenen Aussagen, ausdehnen. Da bei unseren Untersuchungen keine Thermokraft- und Halleffektmessungen durchgeführt wurden, und bei solchen polykristallinen Stoffen nach VERWEY'S Bericht (126) Absolutleitfähigkeiten frequenzabhängig sind, sollen die Meßergebnisse des mit Gleichstrom ermittelten Leitfähigkeitsverhaltens nicht auf streng quantitativer Grundlage diskutiert werden.

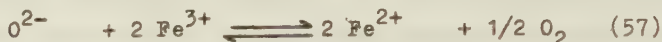
1.) Fehlordnungsgleichgewichte und Leitfähigkeitsverhalten von Cadmium- und Zinkchromit und von Zinkferrit.

Einleitend wurde bereits festgestellt, daß der elektrische

Leitungsmechanismus in Spinellhalbleitern auf der Grundlage einer Valenzwechselwirkung von Übergangsmetallionen verschiedener Wertigkeitsstufe des gleichen Elements in oktaedrischer Sauerstoffionenumgebung basiert. Trotz magnetischer und ferrimagnetischer Resonanzuntersuchungen gelang es uns wegen auftretender Schwierigkeiten bei der quantitativen chemischen Analyse nicht, die genaue Kationenverteilung des auch zu Leitfähigkeitsuntersuchungen verwendeten Zinkferrits zu ermitteln. Der gemessene effektive g -Faktor des Zinkferrits liefert jedoch zur Aufstellung des Fehlordnungsgleichgewichts wertvolle Hinweise. In der Diskussion der Mikrowellenmeßergebnisse wurde bereits erwähnt, daß der ermittelte effektive g -Faktor von 2,044 des in normaler Atmosphäre ($p_{O_2} = 160$ Torr) gesinterten Zinkferrits, wegen im Spinellgitter vorhandener Fe^{2+} -Ionen, nicht mit dem des freien Elektrons von 2,0023 übereinstimmt. Erst bei längerer Vorbehandlung des Zinkferrits mit Sauerstoffgas vom Partialdruck $p_{O_2} = 349$ Torr zeigt der gemessene effektive g -Faktor, infolge der Oxydation der Fe^{2+} -Ionen, den genauen g -Faktorwert des freien Elektrons. Es muß deshalb im Gitter durch das Sintern eine Fehlordnung von Fe^{2+} -Ionen entstehen, und bei hohen Temperaturen wird eine die elektrische Leitfähigkeit bewirkende Valenzwechselwirkung zwischen Fe^{3+} und fehlgeordneten Fe^{2+} -Ionen auf B-Plätzen möglich, da nach BEVAN, SHELTON und ANDERSON (14) ein Elektronenaustausch zwischen oktaedrischen Ionen mit viel geringerem Energieaufwand erfolgt, als zwischen Ionen in tetraedrischer Sauerstoffionenumgebung.

Die Ursache für die Bildung fehlgeordneter Fe^{2+} -Ionen dürfte nach VAN UITERT (127) in dem geringen Dissoziationsdruck des Sauerstoffs über Ferriten zu suchen sein, der in dem Temperaturbereich herrscht, in dem diese Stoffe normalerweise gesintert werden. Möglicherweise entstehen durch Elektronenübergänge von O^{2-} nach Fe^{3+} bei hohen Sinteremperaturen fehlgeordnete Fe^{2+} -Ionen im Überschuß, die nach den Verwey-Heilmann'schen Regeln bevorzugt B-Plätze einnehmen dürften.

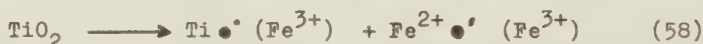
Zur Wahrung der Gitterneutralität muß ferner gemäß der Beziehung



Sauerstoff vom Spinellgitter abgegeben werden.

Beim Abkühlen des Zinkferrits in Sauerstoffatmosphäre kann Sauerstoff durch die Poren des Materials diffundieren, um die in der Nähe der Kornoberflächen liegenden Fe^{2+} -Ionen zurückzuoxydieren. Dieser Vorgang und Beiträge von zwischen den Körnern befindlichen Luftspalten geben Anlaß zur Bildung einer inhomogenen dielektrischen Struktur, da die Sauerstoffrückdiffusion zu gering ist, um alle in den Innenphasen der Körner entstandenen Fe^{2+} -Ionen zu Fe^{3+} -Ionen zu oxydieren. Bei tiefen Temperaturen dürfte demnach überwiegend auf B-Plätzen ein eingefrorenes Fehlordnungsgleichgewicht von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen vorliegen.

Unsere Annahme wird ferner durch Untersuchungen von VERWEY, HAAIJMAN, ROMELIJN und VAN OOSTERHOUT (9) gestützt. Durch Einbau kleiner TiO_2 -Mengen in das Zinkferritgitter kann nämlich ebenfalls gemäß



die Konzentration der Fe^{2+} -Ionen erhöht und ein Ansteigen der spezifischen Leitfähigkeit erreicht werden.

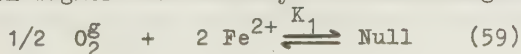
Fehlgeordnete Fe^{2+} -Ionen lassen beim Zinkferrit den Leitungstyp eines n-Leiters erwarten. Wie aus Abbildung 29 hervorgeht, konnte durch systematische Änderung des Sauerstoffpartialdrucks der die Probe umgebenden Gasphase gezeigt werden, daß Zinkferrit ein Elektronenüberschußleiter ist. Ähnliche Vermutungen wurden von BEVAN, SHELTON und ANDERSON (14) auf Grund von in Luft und im Hochvakuum durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen geäußert. Während nach VERWEY und Mitarbeitern (9) durch Dotierung oxydischer Halbleiter mit höher- oder niederwertigen Fremdionenzusätzen die spezifische Leitfähigkeit erhöht oder erniedrigt werden kann, ist bei unseren Untersuchungen eine ähnliche Änderung des elektrischen Wider-

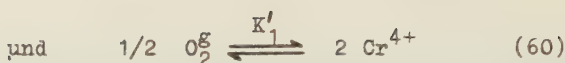
stands durch entsprechende Variation des Partialdrucks der die Probe umgebenden Sauerstoffatmosphäre möglich.

Im Fall der Chromite des Cadmiums und Zinks ergeben sich in ähnlicher Weise während des Sinterns bei höheren Temperaturen, durch Einbau von überschüssigem Sauerstoff in das Spinellgitter, fehlgeordnete Cr^{4+} -Ionen. Diese dürften überwiegend B-Plätze besetzen und müssen aus Elektroneutralitätsgründen im Gitter entstehen. Leider zeigen fehlgeordnete Cr^{4+} -Ionen neben Cr^{3+} -Ionen auf B-Plätzen im X-Band und K-Band keine paramagnetische Resonanz. Einen indirekten Beweis für die Existenz von im Gitter auftretenden Cr^{4+} -Ionen scheint jedoch, wie in der Mikrowellendiskussion schon erläutert wurde, die nochmalige Linienverbreiterung bei Behandlung des Cadmiumchromits mit Sauerstoff vom Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 349$ Torr zu liefern. Der theoretische mögliche Fall einer Abdissoziation von Sauerstoff aus dem Gitter bei normaler Atmosphäre, bei dem während des Sinterns einwertige fehlgeordnete Zink- oder Cadmiumionen entstehen können, braucht nach BEVAN, SHELTON und ANDERSON (14) nicht berücksichtigt werden. Eine Valenzwechselwirkung von Ionen verschiedener Wertigkeitsstufe des Cadmiums oder Zinks auf A-Plätzen ist nämlich aus energetischen Gründen unwahrscheinlich.

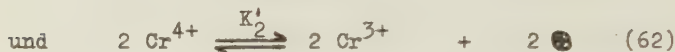
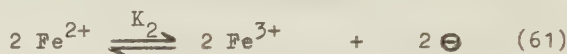
Fehlgeordnete Cr^{4+} -Ionen im Spinellgitter auf B-Plätzen deuten darauf hin, daß bei Cadmium- und Zinkchromit der Leitungstyp eines p-Leiters zu erwarten ist. Diese Voraussage konnte, wie die in den Abbildungen 33 und 35 gezeigten Versuchsergebnisse erkennen lassen, von uns durch Leitfähigkeitsmessungen bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks der die Halbleiter umgebenden Gasphase bestätigt werden.

Die Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks der die Halbleiter umgebenden Gasphase hat bei hohen Temperaturen zwischen dem Spinell und dem umgebenden Sauerstoff O_2^g eine Reaktion zur Folge. Für die Dissoziation unter Sauerstoffabgabe und für die Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff in den Kristall, gelten nach dem statistisch-thermodynamischen Festkörpermodell von Wagner und Schottky die Reaktionsgleichungen





Die Valenzwechselwirkung zwischen den Übergangsmetallionen verschiedener Wertigkeitsstufe des gleichen Elements auf B-Plätzen liefert die Beziehungen



Da bei hohen Temperaturen die Ausbildung eines thermodynamischen Gleichgewichts vorliegt und das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist, solange die Konzentration der Ladungsträger klein bleibt, erhält man aus den Gleichungen (60) und (62) bzw. (59) und (61) die Relationen

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot N_{\text{Fe}^{2+}}^2 = K_1 \quad (63) \quad \text{und} \quad \frac{N_{\text{Fe}^{3+}}^2 \cdot n_e^2}{N_{\text{Fe}^{2+}}^2} = K_2 \quad (64)$$

$$\text{bzw. } p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot N_{\text{Cr}^{4+}}^2 = K'_1 \quad (65) \quad \text{und} \quad \frac{N_{\text{Cr}^{3+}}^2 \cdot n_p^2}{N_{\text{Cr}^{4+}}^2} = K'_2 \quad (66)$$

Hierbei sind:

$N_{\text{Cr}^{4+}}$	=	Konzentration der fehlgeordneten Cr^{4+} -ionen
$N_{\text{Fe}^{2+}}$	=	" " " Fe^{2+} -ionen
$N_{\text{Cr}^{3+}}$	=	" " Cr^{3+} -ionen
$N_{\text{Fe}^{3+}}$	=	" " Fe^{3+} -ionen
n_e	=	" " Elektronen
n_p	=	" " Defektelektronen

K_1 und K'_1 sind die Gleichgewichtskonstanten für die Abdissoziation bzw. für den Einbau von überschüssigem Sauerstoff, und K_2 bzw. K'_2 die Gleichgewichtskonstanten für die Valenzwechselwirkung der Übergangsmetallionen auf B-Plätzen.

Aus den Gleichungen (63) und (64) bzw. (65) und (66) folgt dann unter Berücksichtigung, daß $N_{\text{Fe}^{3+}} \gg n_e$ bzw. $N_{\text{Cr}^{3+}} \gg n_p$ d.h.

die Konzentration der an der Valenzwechselwirkung teilnehmenden Ladungsträger viel kleiner als die Konzentration der Fe^{3+} - bzw. Cr^{3+} -Ionen im Gitter ist, und man deshalb $N_{\text{Fe}^{3+}} \approx \text{const.}$ und $N_{\text{Cr}^{3+}} \approx \text{const.}$ setzen kann:

$$n_e = C \cdot K_1^{1/2} \cdot K_2 \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (67) \quad \text{bzw.} \quad n_p = C' \cdot K_1'^{-1/2} \cdot K_2'^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (68)$$

Wegen der Proportionalität zwischen spezifischer elektrischer Leitfähigkeit und Konzentration der an der Valenzwechselwirkung teilnehmenden Ladungsträger erhält man bei konstanter Temperatur für den Elektronenüberschußleiter Zinkferrit aus Gleichung (67)

$$\kappa_n \sim K_1^{1/2} \cdot K_2 \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (69)$$

und für die Elektronendefektleiter Cadmium- und Zinkchromit aus Gleichung (68)

$$\kappa_p \sim K_1'^{-1/2} \cdot K_2'^{1/2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (70)$$

Mit steigender Temperatur ergibt sich eine Erhöhung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, da eine Zunahme der Beweglichkeit der Ladungsträger durch die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit einer Valenzwechselwirkung zwischen den Übergangsmetallionen verschiedener Wertigkeitsstufe des gleichen Elements auf B-Plätzen bedingt ist. Die Gleichgewichtskonstanten K_2 bzw. K_2' sind daher einem Boltzmannfaktor proportional und gegeben zu

$$K_2 \sim e^{\frac{-\epsilon}{kT}} \quad (71) \quad \text{bzw.} \quad K_2' \sim e^{\frac{-\epsilon'}{kT}} \quad (72)$$

Hierbei seien k die Boltzmannkonstante und ϵ bzw. ϵ' die für die Valenzwechselwirkung nötige Aktivierungsenergie. Ebenso sind auch die für Dissoziation bzw. Einbau von Sauerstoff maßgebenden Gleichgewichtskonstanten K_1 bzw. K_1' Exponentialfunktionen der Temperatur, und es gilt

$$K_1 \sim e^{\frac{-W}{kT}} \quad (73) \quad \text{bzw.} \quad K_1' \sim e^{\frac{-W'}{kT}} \quad (74)$$

Hierbei sind W bzw. W' die zur Bildung von fehlgeordneten Fe^{2+} - bzw. Cr^{4+} -Ionen durch Dissoziation oder Einbau von Sauerstoff notwendigen Energiegrößen. Damit erhält man für die spezifische elektrische Leitfähigkeit im Fall des n -leitenden Zinkferrits

$$\kappa_n \sim p_{O_2}^{-1/4} \cdot e^{\frac{-(2E+W)}{2kT}} \quad \text{oder} \quad \kappa_n \sim p_{O_2}^{-1/4} \cdot e^{\frac{-q}{RT}} \quad (75)$$

und für p -leitende Chromite des Zinks und Cadmiums

$$\kappa_p \sim p_{O_2}^{+1/4} \cdot e^{\frac{-(E'-W')}{2kT}} \quad \text{oder} \quad \kappa_p \sim p_{O_2}^{+1/4} \cdot e^{\frac{-q'}{RT}} \quad (76)$$

R sei hier die allgemeine Gaskonstante.

Nach Gleichung (76) nimmt bei konstanter Temperatur mit wachsendem Sauerstoffpartialdruck, wie sich auch bei einem p -Leiter experimentell verifizieren läßt, die spezifische Leitfähigkeit und damit die Zahl der fehlgeordneten Cr^{4+} -Ionen zu. Entsprechend ergibt sich nach Gleichung (75) für Elektronenüberschußleiter mit wachsendem Partialdruck eine Abnahme fehlgeordneter Fe^{2+} -Ionen, was zu einer Leitfähigkeitserniedrigung Anlaß gibt. Bei völliger Stöchiometrie von Metall und Metalloid muß die spezifische Leitfähigkeit ebenso wie bei den von JONKER (124) an Kobaltmischferriten beobachteten Verhältnissen ein Minimum aufweisen. Dieser Fall dürfte jedoch durch Partialdruckänderung bei n -leitendem Zinkferrit im normalen Druckbereich nicht oder nur schwer realisierbar sein. Bei geeigneten p -leitenden Spinellen sollte dies, wie wir später noch diskutieren werden, durch Anwendung von H_2/H_2O -Puffergemischen zur Einstellung von Sauerstoffpartialdrücken kleiner als 10^{-2} Torr leichter möglich werden.

Bei konstantem Sauerstoffpartialdruck erhält man aus den Gleichungen (75) und (76) ein für Halbleiter allgemein gültiges Exponentialgesetz, das die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Temperatur wiedergibt. Die Neigungen der Geraden in Abbildung 30 und 34 sind hierbei den Größen $2E + W$ bzw. $E' - W'$ proportional. q und q' sind also nicht nur die

für eine Valenzwechselwirkung von Übergangsmetallionen des gleichen Elements auf B-Plätzen notwendigen Aktivierungsenergien ϵ und ϵ' , sondern sie werden auch durch die Energiegrößen bestimmt, die zur Änderung der Konzentration fehlgeordneter Übergangsmetallionen auf B-Plätzen durch Dissoziation oder Einbau von Sauerstoff in das Gitter des Halbleiters benötigt werden. Ein weiteres Argument für diese Ansicht ist auch die Tatsache, daß für die kinetische Auswertung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse von Sauerstoff an Zinkferrit, wie sie an anderer Stelle (99) für die in Abbildung 28 gezeigten Widerstandsänderungen durchgeführt wurden, die Elovichgleichung mit gutem Erfolg anwendbar war. Die Elovichgleichung enthält eine Abhängigkeit der Energiegröße W von der Zahl der zur Zeit t adsorbierten Sauerstoffatome. Jeder Energiegröße W , die auch als Fehlordnungsenergie aufgefaßt werden kann, entspricht im Festkörper ein Energieterm. Die Adsorption und Desorption an der Halbleiteroberfläche und der Einbau von Sauerstoff in das Spinellgitter haben eine Veränderung der Fehlordnungsenergie zur Folge. Dies wirkt sich auf die Konzentration der den Stromtransport bewirkenden Ladungsträger aus und äußert sich in den von uns gefundenen Widerstandsänderungen.

Auf Grund dieses Befundes können daher q bzw. q' nur als „scheinbare Aktivierungsenergie“ angesehen werden. In den Abbildungen 31 und 32 wird die Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie vom Logarithmus des Partialdrucks des den Halbleiter umgebenden Sauerstoffs für n-leitendes Zinkferrit und p-leitendes Zinkchromit aufgezeigt. Auffallend ist hierbei die Tatsache, daß im Gegensatz zu der für einfache oxydische Halbleiter meist gültigen Meyer'schen Regel, wonach ein Anwachsen der Leitfähigkeit mit einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie parallel läuft, beim Zinkferrit mit abnehmendem Partialdruck eine leichte Zunahme der scheinbaren Aktivierungsenergie auftritt. Für p-leitendes Zinkchromit liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Bei konstanter Temperatur sollte deshalb im Fall des Zinkferrits eine

leichte Abnahme, beim Zinkchromit eine leichte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auftreten. Andererseits werden jedoch bei entsprechender Veränderung des Sauerstoffpartialdrucks gemäß den Gleichungen (59) und (60) wesentlich mehr für die Valenzwechselwirkung notwendige fehlgeordnete Eisen- /oder Chromionen gebildet. Die Häufigkeit der Valenzwechselwirkung von Übergangsmetallionen des gleichen Elements wird also größer, und der negative Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit fällt nicht sonderlich ins Gewicht.

Bei den bisher bekannten Störstellenhalbleitern ist die Aktivierungsenergie die zur thermischen Ionisierung der Störstellen-terme benötigte Ablösearbeit. Bei Halbleitern mit Spinellstruktur und Oxyden mit lokalisierten 3d- Termen der Übergangsmetallionen des Cr, Mn, Fe, Co und Ni ist dieser Befund nicht mehr streng gültig. Herrscht hier im Gitter Gleichgewicht, so liegt bei benachbarten Übergangsmetallionen verschiedener Wertigkeitsstufe des gleichen Elements auf B-Plätzen nur eine sehr kleine Überlappung der Wellenfunktionen vor, und die Ladungsträger sind fest an die fehlgeordneten Metallionen gebunden. Erst durch Zufuhr thermischer Energie können nach HEIKES und JOHNSTON (128) Gitterschwingungen angeregt werden, welche die Ionen so nahe zusammenkommen lassen, daß eine Valenzwechselwirkung ohne nennenswerten Energieaufwand mit hoher Wahrscheinlichkeit möglich wird. Die Anregung dieser für den elektrischen Leitungsmechanismus durch Ladungsträgeraustausch von Ion zu Ion notwendigen Gitterschwingungen, erfordert eine gewisse Aktivierungsenergie ϵ bzw. ϵ' und wird dem Halbleiter in Form von thermischer Energie zugeführt. Da mit steigender Temperatur die Gitterschwingungen stärker werden, ist eine größere Austauschwahrscheinlichkeit der Ladungsträger von Ion zu Ion zu erwarten. Die Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur dürfte daher hauptsächlich eine Folge der dadurch bedingten Zunahme der Beweglichkeit der den Stromtransport bewirkenden Ladungsträger sein. Der aus den Gleichungen (75) und (76) für die Spinelle des Chroms und für Zinkferrit ersichtliche Wert des Druckexponenten bei konstanter Temperatur sollte im Idealfall zu $n = 4$ gegeben sein. Die in den Abbildungen 29,33 und 35 für die einzelnen Leitfähigkeitsisothermen angegebenen n-Werte lassen jedoch erkennen, daß

dieser Idealwert $n = 4$ erst bei sehr hohen Temperaturen über 900°C zu erwarten ist. Nach Abbildung 36 nehmen nämlich zwischen 400 und 800°C die n -Werte für Zinkferrit und Zinkchromit mit steigender Temperatur bis etwa zum Wert $n = 5$ ab.

Diese Abweichungen vom Idealwert beruhen nach SCHOTTKY (129) bzw. MEYER und MÖGLICH (130) auf einer Hemmung des thermodynamischen Fehlordnungsgleichgewichts und lassen sich durch Anomalien der Wechselwirkung zwischen Sauerstoffatmosphäre und Übergangsmetallionen im Spinellhalbleiter erklären. Im Temperaturbereich zwischen 400 und 900°C erhält man durch das Einfrieren von fehlgeordneten Übergangsmetallionen im Halbleiter ein gestörtes thermodynamisches Gleichgewicht. Die elektrische Leitfähigkeit reagiert jedoch dort bei Zinkferrit und Zinkchromit auf Sauerstoffpartialdruckänderungen nahezu reversibel.

Unterhalb einer bestimmten Einfriertemperatur wird die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit praktisch ganz aufhören, da die Temperatur zur Einstellung eines gehemmten oder idealen Gleichgewichts zu gering ist. Dieser Fall dürfte bei p -leitendem Cadmiumchromit, wie Abbildung 35 zeigt, für die Temperatur von 495°C gegeben sein. Bei höherer Temperatur von 780°C nimmt zwar die Absolutleitfähigkeit zu und der Druckexponent n merklich ab, jedoch treten bei Variation des Drucks im Bereich unter 1 Torr irreversible Leitfähigkeitsänderungen auf. Sicher ist hierbei aus dem Chromspinell Cadmium verdampft, da sich Cadmiumoxyd als brauner Belag an der Leitfähigkeitsmeßzelle niedergeschlagen hatte.

Die in Abbildung 28 für Zinkferrit gezeigte Zeitabhängigkeit des elektrischen Widerstands durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks bei 590°C erklärt sich durch die inhomogene dielektrische Struktur des polykristallinen Materials. Dabei dürften, da durch das Sintern das Zinkferritmaterial aus lauter kleinen eng aneinanderliegenden Körnern zusammengesetzt ist, bei Zugabe von Sauerstoff schlecht leitende Randschichten und gut leitende Innenphasen der Körner entstehen. Bei Entzug von Sauerstoff kehren sich die Verhältnisse gerade um. Die gemessenen Widerstandsänderungen sind während der ersten Minuten der Adsorptions- und Desorptionsprozesse der Änderung der Leitfähigkeit in der Randschicht umgekehrt proportional, und sie werden somit durch die rasche An-

derungen der Oberflächenleitfähigkeit bestimmt. Mit fortschreitender Zeitdauer wird, neben dem Einbau von O^{2-} -Ionen in das Gitter, den Anfangsprozessen von Adsorption und Desorption eine langsame Diffusion überlagert sein. Hierbei wandern Fe^{2+} -Ionen von den Innenphasen der Körner zu den Randschichten hin oder umgekehrt, und dies dürfte für den Diffusionsvorgang als langsamster Schritt geschwindigkeitsbestimmend sein. Eine grobe Abschätzung für die Diffusionszeit von etwa 35 Stunden wurde an anderer Stelle (99) durchgeführt und zeigt ein befriedigendes Ergebnis.

Bei p-leitenden Chromiten des Cadmiums und Zinks konnte diese Zeitabhängigkeit des elektrischen Widerstands bei Variation der Partialdrucke nicht gefunden werden, sodaß nicht zwischen spezifischer Oberflächenleitfähigkeit und Leitfähigkeit der Innenphase unterschieden werden kann. Den Leitungsbereich stellt vielmehr, ähnlich den von anderen Autoren an einfachen Oxydhalbleitern vorgefundenen Verhältnissen, die ganze homogene Phase des Korns dar.

2.) Betrachtungen über H_2/H_2O -Puffergemischeffekte an Zinkchromit und Zinkferrit.

Die an p-leitendem Zinkchromit bei kurzzeitiger Behandlung mit einem H_2/H_2O -Puffergemisch, dessen Sauerstoffpartialdruck bei $702^\circ C$ etwa $2,3 \cdot 10^{-17}$ Torr betrug, gefundene Inversion des Leitungstyps ähnelt im Charakter dem von TRÄNKLER und HAUFFE (18) sowie von RUDOLPH (17) an einfachen oxydischen p-Leitern, wie CaO oder La_2O_3 , festgestellten Leitfähigkeitsverhalten. Sie läßt sich durch das von RUDOLPH (17) für oxydische Halbleiter angegebene Leitfähigkeits-Sauerstoffdruck-Isothermenschema erklären.

Zunächst entsteht beim Sintern durch Aufnahme von überschüssigem Sauerstoff in das Spinellgitter unter Bildung von fehlgeordneten Cr^{4+} -Ionen p-leitendes Zinkchromit. Durch Druckerniedrigung läßt sich, wegen der Wechselwirkung von Gasatmosphäre und Halbleiter, erreichen, daß im Zinkchromitgitter völlige Stöchiometrie von Metall und Metalloid herrscht. Die Leitfähigkeit muß dort, wie die Versuchsergebnisse von JONKER (124) und RUDOLPH (17) zeigen, ein Minimum M aufweisen, da eine Valenzwechselwirkung zwischen Chromionen verschiedener Wertigkeitsstufe auf B-Plätzen

nahezu unmöglich wird. Bei weiterer Druckerniedrigung durch Anwendung von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemischen und Erzeugung von Metalloidunterschub werden sicher fehlgeordnete Cr^{2+} -ionen gebildet, die mit Cr^{3+} -ionen in Valenzwechselwirkung treten und Anlaß zur n-Leitung geben. Diese Verhältnisse an Hand eines Leitfähigkeitsisothermenschemas zeigt Abbildung 42. Bei der Diskussion der Mikrowellenmessungen für paramagnetische Resonanz ergat sich jedoch, daß durch kurzzeitige Einwirkung des Puffergemisches auf die Chromitoberfläche nicht die gesamte Innenphase des Materials erfaßt wurde. Daher dürfte es sich hier um einen Oberflächeneffekt handeln, der bei längerem Tempern der Zinkchromitprobe in Sauerstoff wieder rückgängig gemacht werden kann. Dies beweist, wie Abb.37c zeigt, die nach dem Tempern vorgefundene p-Leitung bei isotherm durchgeführter Variation des Sauerstoffpartialdrucks.

Bei n-leitendem Zinkferrit liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Hier kann durch Behandlung der Ferritoberfläche keine Inversion des Leitungstyps eintreten. Der

Befund unserer Messungen nach Behandlung des Zinkferrits mit einem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisch vom Partialdruck $4 \cdot 10^{-17}$ Torr bei 711°C war, wie Abbildung 38b zeigt, auch negativ. Eine Inversion des Leitungstyps wäre nur durch starke Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks möglich, dürfte jedoch im gut zugänglichen Druckbereich, selbst bei Dotierung des Zinkferrits mit höherwertigen Zusätzen von Fremdionen, wie z.B. TiO_2 , nur schwer realisierbar sein.

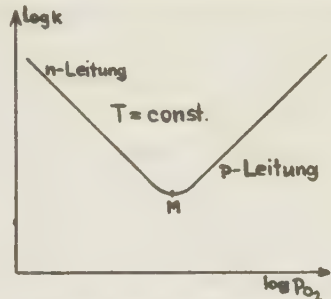


Abb. 42 Leitfähigkeitsisotherme für einen Halbleiter mit Oxydcharakter

E.) Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit hatte die Erforschung von Festkörpereigenschaften einiger Spinelle mittels Leitfähigkeits- und Elektronenresonanzuntersuchungen zum Ziel.

Zinkferrit und die Chromite des Cadmiums und Zinks zeigen das typische Leitfähigkeitsverhalten von n- bzw. p-Leitern. Der Leitungsmechanismus basiert auf der Grundlage einer Valenzwechselwirkung der Übergangsmetallionen verschiedener Wertigkeitsstufe des gleichen Elements auf B-Plätzen. Das Auftreten von Übergangsmetallionen verschiedener Wertigkeitsstufe konnte durch Ergebnisse von Elektronenresonanzversuchen wahrscheinlich gemacht werden. Die das Fehlordnungsgleichgewicht bestimmenden Druckexponenten der Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit sind eine Funktion der Temperatur und lassen erst bei Temperaturen oberhalb 950°C den aus der Wagner-Schottky'schen Fehlordnungstheorie zu erwartenden Idealwert $n = 4$ erwarten. Die thermodynamische Gleichgewichtshemmung unterhalb dieser Grenztemperatur beruht auf einem gestörten Gittergleichgewicht infolge Einfrierens fehlgeordneter Übergangsmetallionen.

Eine Valenzwechselwirkung kann durch thermische Anregung von Gitterschwingungen erfolgen, und die gefundenen scheinbaren Aktivierungsenergien sind eine Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.

Die beim Zinkferrit gefundene Zeitabhängigkeit des Widerstands ist eine Folge der inhomogenen dielektrischen Struktur des polykristallinen Materials. Bei den Chromiten wurde dieser Befund nicht festgestellt.

Zinkchromit zeigt, im Gegensatz zu Zinkferrit, beim Übergang zu extrem niederem Partialdruck, durch kurzzeitige Behandlung mit einem $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Puffergemisch, eine Inversion von n- zur p-Leitung. Diese kann durch Tempern in Sauerstoffatmosphäre rückgängig gemacht werden.

Die Behandlung des Zinkferrits mit Sauerstoff von verschiedenem Partialdruck zeigt bei Mikrowellenuntersuchungen je nach dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Ionenverhältnis entsprechende Unterschiede im effektiven g-Faktor. Eine merkliche Einengung der Resonanzlinien um 75% wurde hierbei gefunden.

Sehr breite Resonanzlinien des mit Gas von verschiedenem Sauerstoffpartialdruck vorbehandelten Nickelferrits sind eine Folge des hohen Porositätsgrades. Ihre ermittelten effektiven g -Faktoren werden nach Durchführung der Porositätskorrektur mit der Okamurabeziehung nahezu frequenzunabhängig.

Bei paramagnetischen Resonanzuntersuchungen an den Chromiten des Cadmiums und Zinks ergaben sich merkliche Unterschiede in den Linienbreiten. Ebenso sind auch die gemessenen g -Faktoren etwas voneinander verschieden, ohne aber von den in der Literatur für Chrom (III)-Verbindungen vorgefundenen Werten von 1,98 bis 2,22 merklich abzuweichen.

F.) Literaturverzeichnis:

- 1.) L.Néel, Annales de Physique, Paris 3 (1948) 137
- 2.) A.Sommerfeld, Z.Physik 47 (1928) 1
Handbuch d.Physik Bd.XXIV/2 (1934)
- 3.) A.R.Wilson, Proc.Phys.Soc.London A 133 (1931) 458
A 134 (1932) 277
A 136 (1933) 487
- 4.) B.Gudden u. W.Schottky, Z.Physik 36 (1935) 717
- 5.) C.Wagner u. W.Schottky, Z.phys.Chem. B11 (1930) 163
- 6.) C.Wagner, Z.phys.Chem. B22 (1933) 181
Bodenstein-Festband (1931) 177
- 7.) K.Hauffe, Ann.Physik (6) 8 (1950) 201
K.Hauffe u. J.Block, Z.phys.Chem. 196 (1950) 438
- 8.) C.Wagner, J.chem.Physics, 18 (1950) 62
- 9.) E.J.W.Verwey, P.W.Haaijman u.
F.C.Romeijn, Chem.Weekblad 44 (1948) 705
E.J.W.Verwey, P.W.Haaijman u.
G.W. van Oosterhout, Phil.Res.Rep. 5 (1950) 173
- 10.) K.Hauffe, R.Glang
und H.-J. Engell, Z.phys.Chem. 201 (1952) 223
- 11.) G.-M.Schwab u. J.Block, Z.phys.Chemie. N.F. 1 (1954) 42
Z.Elektrochem. 58 (1954) 756
- 12.) G.-M.Schwab, E.Roth,
Ch.Grintzos u. N.Mavarakis, Structure and Properties of
Solid Surfaces
Edited by R.Gomer a. C.S.Smith,
The Univ.of Chicago Press,
Chicago 1952, S.464
- 13.) G.-M.Schwab u.A.Kraut, Z.Anorg.Chem. 295 (1958) 36
- 14.) D.J.M.Bevan, J.P.Shelton
u. J.S.Anderson, J.Chem.Soc.(London) 1948 1729
- 15.) H.H.von Baumbach u.C.Wagner, z.phys.Chem. (B) 22 (1933) 199
24 (1934) 59
- 16.) K.Hauffe, H.Grunewald
u. R.Tränckler-Greese, Z.Elektrochem. 56 (1952) 937
- 17.) J.Rudolph, Z.Naturforschung 14a (1959) 727
- 18.) K.Hauffe u. G.Tränckler, Z.Physik 136 (1953) 166
- 19.) W.H.Bragg, Phil.Mag.30 (1915) 305
- 20.) S.Nishikawa, Proc.Tokyo Math.Phys.Soc. 8 (1915) 199
- 21.) International Tables for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press,Birmingham(1952) Vol.I,340

- 22.) T.F.W. Barth u. E. Posnjak, Z. Kristallogr. 82 (1932) 325
- 23.) E.J.W. Verwey u. P.W. Haaijman, Physica 8 (1941) 979
- 24.) P.B. Braun, Nature 170 (1952) 1123
- 25.) F.C. Romeijn, Phil. Res. Rep. 8 (1953) 104, 321
- 26.) H. van Santen, Phil. Res. Rep. 5 (1950) 282
- 27.) F. Machatschki, Z. Kristallogr. 82 (1932) 348
- 28.) F. Bertaut, J. Physique Radium 12 (1951) 252
- 29.) E.J.W. Verwey u. E.L. Heilmann, J. Chem. Phys. 15 (1947) 174
- 30.) W. Rüdorff u. B. Reuter, Z. Anorg. Chem. 253 (1947) 194
- 31.) J. Hastings u. L. Corliss, Rev. Mod. Phys. 25 (1953) 114
- 32.) E. Prince, Phys. Rev. 102 (1956) 674
- 33.) E.J.W. Verwey, Ede Boer u.
J.H. van Santen, J. Chem. Phys. 16 (1948) 1091
18 (1950) 1032
- 34.) J.B. Goodenough u. A.L. Loeb, Phys. Rev. 98 (1955) 391
- 35.) J.D. Dunitz u. L.E. Orgel, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 20
2 (1957) 318
- 36.) A. Miller, J. Appl. Phys. 30 (1959) 24 S
- 37.) L. Néel, Annales de Physique, Paris, 17 (1932) 6
5 (1936) 256
- 38.) C.G. Shull u. J.S. Smart, Phys. Rev. 76 (1949) 1256
- 39.) P.W. Anderson, Phys. Rev. 79 (1950) 350
115 (1959) 2
- 40.) C. Zener, Phys. Rev. 82 (1951) 403
- 41.) C.G. Shull, E.O. Wollan u.
W.C. Koehler, Phys. Rev. 84 (1951) 912
G.E. Bacon, Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford (1955)
L.M. Corliss, J.M. Hastings u.
F.G. Brockman, Phys. Rev. 90 (1953) 1013
- 42.) E.W. Gorter, C.R. Acad. Sci. Paris 230 (1950) 192
Nature 165 (1950) 798
Phil. Res. Rep. 9 (1954) 295 und 403
- 43.) C. Guillaud, J. Phys. Radium 12 (1951) 239
- 44.) R. Pauthenet, Ann. Phys. Paris 7 (1952) 710
- 45.) D.W. Healy, Phys. Rev. 86 (1952) 1009
- 46.) T. Okamura, Y. Torizuka u.
Y. Kojima, Phys. Rev. 88 (1952) 1452
Physica 26 (1960) 175
- 47.) T.R. McGuire, L.N. Howard
u. J.S. Smart, Ceramic Age 60 (1952) 22
- 48.) W.H. Schindler, T.R. McGuire,
L.N. Howard u. J.S. Smart, Phys. Rev. 86 (1952) 599

- 49.) J.H.Hastings u. L.M.Corliss, Conf.on Ferrimagnetism,
Oct. 1954 White Oak, Md. USA
Pittsburgh Diffraction, Conf. Nov.54
- 50.) J.Smit und H.P.J.Wijn, Ferrites, Philips Techn.Library Eind-
hoven 1959
- 51.) F.G.Brockman, Phys.Rev. 77 (1950) 841
- 52.) Y.Yafet und C.Kittel, Phys.Rev. 87 (1952) 290
- 53.) M.A.Gilleo, J.Phys.Chem. Solids 13 (1960) 33
- 54.) J.M.Hastings, L.M.Corliss, Phys.Rev. 102 (1956) 1460
- 55.) D.M.Grimes u. E.F.Westrum, J.Phys.Chem. Solids 3 (1957) 44
- 56.) S.A.Friedberg und D.L.Burk, Phys.Rev. 98 (1955) 1200
- 57.) F.Keffer, H.Kaplan u. Y.Yafet, Am.J.Phys. 21 (1953) 250
- 58.) J.Kaplan u. C.Kittel, J.Chem.Phys. 21 (1953) 760
- 59.) R.K.Wangsness, Phys.Rev. 91 (1953) 1085
93 (1954) 68; Am.J.Phys.24(1956)60
- 60.) B.Dreyfuß, C.R.Acad.Sci.Paris 241 (1955) 552
241(1955) 1270
- 61.) S.Geschwind u. L.R.Walker, J.Appl.Phys. 30 (1959) 163 S
- 62.) C.Kittel, Phys.Rev. 73 (1948) 155
- 63.) N.Tsuya, Progr.Theoret.Phys. 7 (1952) 263
J.Appl.Phys. 29 (1958) 449
- 64.) C.Kittel, Phys.Rev. 76 (1949) 743, Introduction to Solid
State Physics, Edited by John Wiley and Sons, Inc.
New York 1956 Appendix G. and H
- 65.) L.Landau u. E.Lifshitz, Phys.Zeitschr.Sowjetunion 8 (1935)153
- 66.) W.A.Yager, J.K.Galt, F.R.Merritt
und E.A.Wood, Phys.Rev. 80 (1950) 744; 99 (1955) 1203
- 67.) N.Bloembergen, Phys.Rev. 78 (1950) 572; Proc.I RE 44 (1956)1259
- 68.) A.Akkieser, J.Phys.(USSR) 10 (1946) 217
- 69.) C.Kittel und E.Abrahams, Revs.Mod.Phys. 25 (1953) 233
- 70.) R. L.White, Phys.Rev.Lett. 2 (1959) 465
- 71.) J.H. van Vleck, Phys.Rev. 78 (1950) 266
- 72.) F. Keffer, Phys.Rev. 88 (1952) 686
- 73.) N.Bloembergen u. S.Wang, Phys.Rev. 93 (1954) 72
- 74.) A.H.Clogston, H.Suhl, R.Walker
und P.W.Anderson, J. Phys.Chem. Solids 1 (1956) 129
- 75.) H.Suhl, Proc.IRE 44 (1956) 1270
J.Phys.Chem.Sol. 1 (1957) 209
J.Appl.Phys. 29 (1958) 416
- 76.) E.Schlömann, J.Phys.Chem. Sol. 6 (1958) 242
- 77.) S.Geschwind u. A.M.Clogston, Phys.Rev.108 (1957) 49
J.Appl.Phys. 29 (1958) 334

- 78.) R.Walker, Phys.Rev. 105(1957) 390; J.Appl.Phys.29(1958) 318
- 79.) P.C.Fletcher, J.H.Solt jr.
und R.O.Bell, Phys.Rev. 114(1959) 739
P.C.Fletcher und R.O.Bell, J.Appl.Phys. 30(1959) 687
- 80.) L.R.White, J.Appl.Phys. 30 (1959) 182 S; 31 (1960) 86 S
- 81.) C.R.Buffler, J.Appl.Phys. 30 (1959) 172 S; 31(1960)222 S
und Thesis Harvard Univ. (1959)
- 82.) E.G.Spencer, R.C.LeCraw u.C.S.Porter, Phys.Rev. 110(1958)1311
R.C.Fletcher, R.C.LeCraw u.E.G.Spencer, Phys.Rev. 117(1960)955
- 83.) E.Schlömann, J.Phys.Chem.Solids 6 (1958) 257
- 84.) E.Schlömann u. J.R.Zeender, J.Appl.Phys. 29 (1958) 341
- 85.) S.L.Blum, J.E.Zneimer u.H.Zlotnick, J.Am.Ceram.Soc.40(1957)143
- 86.) E.Schlömann, Proc. of the Conf. on Magnetism and Magn. Mat.
Boston 1956, AJEE Spec. Publ.T-91(1957) 600
Raytheon Res.Division Tech.Rep R-15(Sept.1956)
- 87.) G.P.Rodrigue, J.E.Pippin, W.P.Wolf
und C.L.Hogan, Trans.IRE MTT-6 (1958) 83
- 88.) P.E.Seiden, J.Appl.Phys. 31 (1960) 1291
- 89.) J.Snieder, App.Sci.Res.B6(1957) 301; B7(1958) 185
- 90.) J.H. van Vleck, Phys.Rev. 57 (1940) 426
- 91.) D.M.S.Bagguley u. J.H.E.Griffiths, Proc.Roy.Soc.A204(1952)188
- 92.) J.H. van Vleck, Phys.Rev.74(1948) 1168
- 93.) G.Brauer, Handbuch der präp.anorg.Chemie
- 94.) M.LeBlanc und E.Moebius, Z.phys. Chem.(A) 142(1929)151
- 95.) M.LeBlanc u. H.Sachse, Z.Elektrochem. 32(1926) 52
- 96.) K.Fischbeck u. E.Einicke, Z.Anorg.Chem.167(1927)21
- 97.) E.G.King, J.Phys.Chem.60(1956)410
- 98.) G.F.Huettig u. H.Kittel, Z.Anorg.Chem.210(1933)26; 212(1933)209
- 99.) H.Protschka, Diplom-Arbeit, München 1958
- 100.) R.W.G.Wyckoff, Crystall Structures Interscience Publ.Inc.
New York Vol II table VIII B,2
- 101.) J.Smit und H.P.J. Wijn, Advances in Electr. 6(1954) 69
- 102.) W.L.Bond, Rev.Sci Inst. 22(1951) 344
- 103.) W.A.Yager, F.R.Merritt und C.Guillaud, Phys.Rev. 81(1951)477
- 104.) G.Beljers und D.Polder, Nature (London) 165(1950) 800
- 105.) J.E.Mercereau, J.Appl.phys. 30(1959) 184 S
- 106.) W.Siegel, Z.phys.Chem. 87(1914)659
- 107.) O.Lutz, Ing.Arch. 16(1948) 377
- 108.) J.Voitländer u. E.Schimitschek, Z.Elektrochem. 61(1957) 94
E.Schimitschek, Diss.München 1957
- 109.) E.G.Spencer u.
R.S.LeGraw, J.Appl.Phys.26(1955)250

- 110.) W.K.Saunders, IRE Conv.Rec. 3(1955) 8,81
- 111.) T.Okamura, Y. Torizuka und Y.Kojima, Phys.Rev.84(1951)372
- 112.) C.H.Townes u. J.Turkevitch, Phys.Rev.77(1950)148
A.N.Holden, C.Kittel, F.R.Merritt
und W.A.Yager, Phys.Rev.77(1950) 147
- 113.) Y.Kojima, Sci.Rep.Res.Inst.Tohoku, Univ.6A(1954)614
- 114.) J.K.Galt, B.T.Matthias u.J.P.Remeika, Phys.Rev.79(1950)391
- 115.) E.W.Gorter, Proc.IRE 43(1955) 1945
- 116.) H. A.Bethe, Ann.Phys.3(1929)133
- 117.) W.Low, Solid State Physics Suppl.2, Academic Press, N.Y.1960
- 118.) D.J.E.Ingram, Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies
Butterworths Sci.Publ.London 1955
- 119.) K.D. Bowers und J.Owen, Rep.Progr.Phys. 18(1955) 311
- 120.) T.Hirone, H.Watanabe, J.Mizuno
und N.Tsuya, Sci.Rep. Res.Inst. Tohoku, Univ.2A(1950) 774
- 121.) P.Cossee und L. L.van Reijen, Int.Congr.f.Catalysis, Paris 1960
- 122.) F.J.Morin, Phys.Rev.93(1954) 1195, 1199; 83(1951)1005
Semiconductors, Edited by N.B.Hannay, Reinhold Publ.
Corp.N.Y. 1959, S.600
- 123.) K.B.Belov u. E. P.Svirina, JETP (USSR) 37(1959)1212
Soviet phys.JETP 10(1960) 862
- 124.) G.H.Jonker, J.Phys.Chem. Solids 9(1959)165
- 125.) E.J.W.Verwey, P.W.Haaijman und
F.C.Romeijn, J.Chem.Phys. 15(1947) 181
- 126.) E.J.W.Verwey, Semiconducting Materials, Edited by H.K.Hemisch,
Butterworths London 1951, S.151
- 127.) L.G. van Uitert, Proc.IRE 44(1956) 1294
- 128.) R.R.Heikes und W.D.Johnston, J.Chem.Phys. 26(1957)582
- 129.) W.Schottky, Z.Elektrochem. 45(1939) 69
- 130.) W.Meyer und F.Moeglich, Z.Elektrochem. 45(1939) 68

Lebenslauf

Ich, Hans Adolf Protschka, wurde als Sohn des Josef Protschka und seiner Ehefrau Auguste, geb. Hartmann, am 6. August 1929 in Bayreuth geboren.

Zur Volksschule ging ich in Frankenthal/Pfalz von 1936 bis 1940. Von 1940 bis 1944 war ich Schüler der dortigen Oberschule, und nach unserer Evakuierung trat ich für ein Jahr in die Oberrealschule Münchberg/Ofr. ein. Nach Kriegsende besuchte ich bis zur Erteilung der Reife im Juli 1948 die Oberrealschule in Kulmbach. Anschließend studierte ich an der Phil.theol.Hochschule in Bamberg und begann 1950 an der Universität München mit dem Studium der Physik. Nach einer Studienunterbrechung von zwei Semestern, während der ich als Werkstudent in der Industrie tätig war, bestand ich 1955 das Vordiplom in Physik. Seit Mai 1956 bin ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität mit der Durchführung meiner Diplomarbeit und vorliegender Dissertation beschäftigt.

